

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年    7 月 2 2 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 1 2 4 7 6  
Application Number:

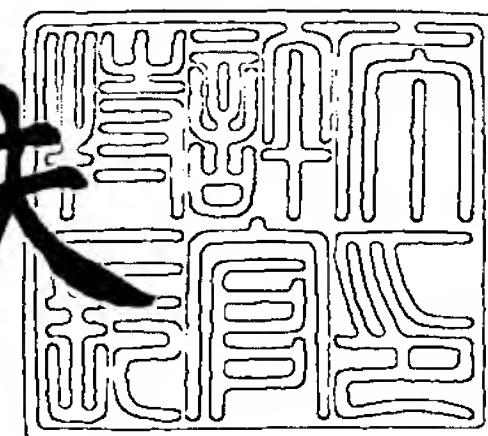
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 2 1 2 4 7 6 ]

出      願      人            富 士 写 真 フ イ ル ム 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    8 月 2 7 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 31-2330

【提出日】 平成14年 7月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 7/520

G03C 7/30

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 副島 晋

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 吉田 和昭

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

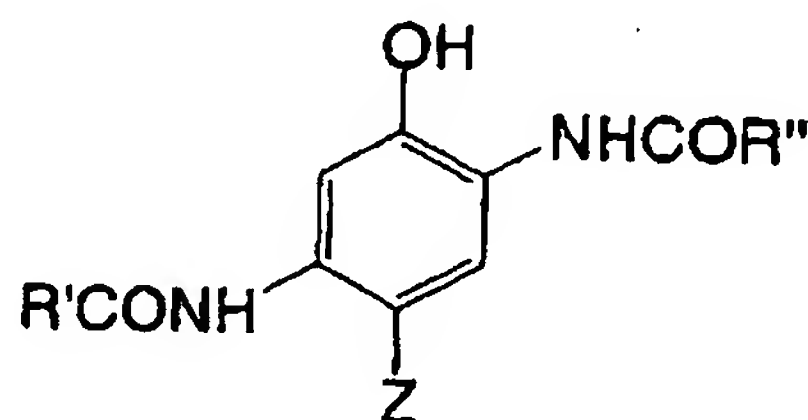
【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びカラー画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上にイエロー色素形成カップラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成緑感光性カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カップラー含有赤感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に、シート状の裁断と像様露光を行なった後、搬送ローラー対により搬送しつつ、カラー発色現像工程、漂白定着工程、およびリンス工程を含む現像処理を施す画像形成方法において、該現像処理工程の搬送速度が 27.8 mm/秒以上 100 mm/秒以下であり、かつ該漂白定着工程の補充量が感光材料 1 m<sup>2</sup>あたり 20 から 50 ml であり、さらに該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が該赤感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層に、下記一般式 (I A) で表される化合物より選ばれる少なくとも 1 種を含有していることを特徴とするカラー画像形成方法。

【化 1】

一般式 (I A)



(一般式 (I A) 中、R' および R'' は各々独立に置換基を表し、Z は水素原子、または芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。)

【請求項 2】 像様露光が、1 画素当たりの露光秒数が 10<sup>-3</sup> 秒より短い走査露光方式で行なわれることを特徴とする請求項 1 に記載のカラー画像形成方法。

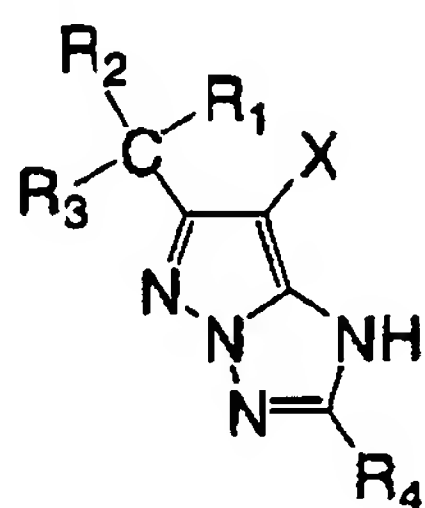
【請求項 3】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料の総塗設銀量が 0.46 g/m<sup>2</sup> 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のカラー画像形成方法。



【請求項 4】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料が緑感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層に、下記一般式 (M-II) で表される化合物より選ばれる少なくとも 1 種を含有していることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のカラー画像形成方法。

【化 2】

一般式 (M-II)



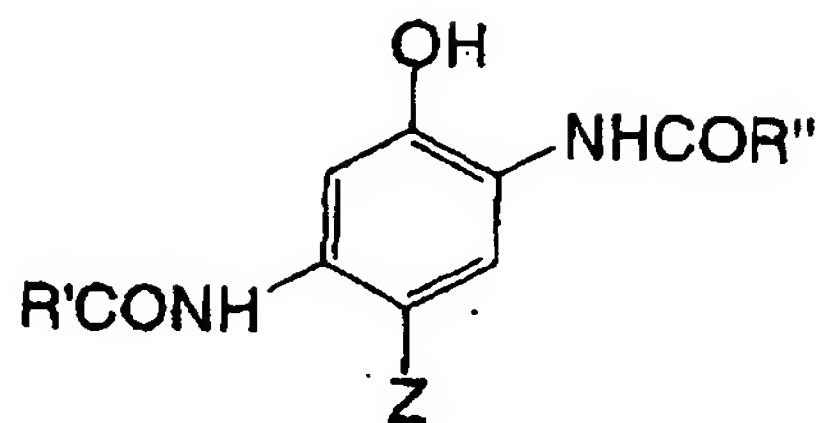
(一般式 (M-II) 中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は水素原子又は置換基を表わす。 $X$  は水素原子又は芳香族一級アミン発色現像主薬の酸化体との反応において、離脱可能な基を表す。)

【請求項 5】 漂白定着工程の処理時間が 12 秒以上 30 秒以下であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のカラー画像形成方法。

【請求項 6】 像様露光後シート状の形態で搬送ローラーによって 27.8 mm/秒以上 100 mm/秒以下の搬送速度で搬送されながらカラー発色現像工程、補充量が感光材料 1 m<sup>2</sup>あたり 20 から 50 ml の漂白定着工程、およびリンス工程を含む現像処理を経ることによりカラー画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であり、かつイエロー色素形成カップラー含有青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カップラー含有緑感性ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カップラー含有赤感性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有し、さらに該シアン色素形成カップラー含有赤感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層が下記一般式 (I-A) で表される化合物より選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 【化 3】

## 一般式 (I A)



(一般式 (I A) 中、R' および R'' は各々独立に置換基を表し、Z は水素原子、または芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。)

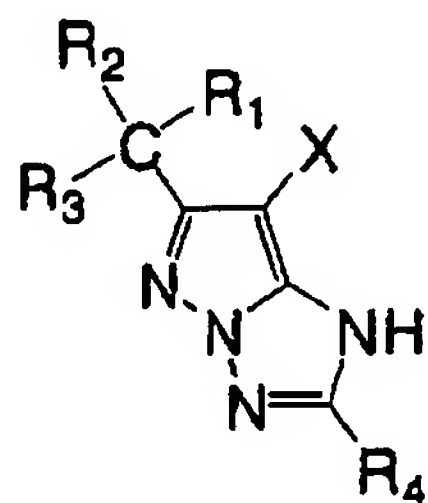
【請求項 7】 1 画素当たりの露光秒数が  $10^{-3}$  秒より短い走査露光方式によって像様露光が行なわれる感光材料であることを特徴とする請求項 6 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 8】 総塗設銀量が  $0.46\text{g/m}^2$  以下であることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 9】 緑感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層に、下記一般式 (M-II) で表される化合物より選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 【化 4】

## 一般式 (M-II)



(一般式 (M-II) 中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> は水素原子又は置換基を表わす。X は水素原子又は芳香族第一級アミン発色現像主薬の酸化体との反応において、離脱可能な基を表す。)

【請求項 10】 漂白定着工程の処理時間が 12 秒以上 30 秒以下であるこ

とを特徴とする請求項 6 ～ 9 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びそれを用いたカラー画像形成方法に関するものであり、詳しくは高速搬送処理に適したハロゲン化銀カラー写真感光材料及びたカラー画像形成方法に関する。特にシート形態で高速搬送処理したときに濃度ムラが少ないハロゲン化銀カラー写真感光材料及びカラー画像形成方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、写真処理サービス業界においては、ユーザーに対するサービス向上の一環として、また生産性向上の手段として迅速に処理できる高画質な写真感光材料が望まれている。この要望に応えるために、現在は高塩化銀乳剤を含有する写真感光材料（以後「高塩化銀プリント材料」とも呼ぶ）を発色現像処理することが通常行われている（例えば富士写真フイルム（株）製カラー処理 C P - 4 8 S 等）。しかしながら、他のカラー画像作製方式（例えば静電転写方式、熱転写方式、インクジェット方式）の画像作製の迅速性と比べれば、この高塩化銀プリント材料の迅速現像処理システムでも、未だ満足のいく迅速性とは言い難く、高塩化銀カラープリント材料の現像開始から乾燥終了までの全工程の処理時間の短縮が望まれている。更に、連続処理することによる性能安定性という観点で、高塩化銀プリント材料は他方式に比べ優位とは言い難く、連続処理安定性に対するロバストネス向上が以前より求められていた。更に、連続処理していく中で、処理液のスクイズ不良を生じる場合があり、1枚のプリントの中での濃度バラツキを生じてしまい、プリント内でのロバストネス向上についても向上が求められている。

【 0 0 0 3 】

そのために、当業界では連続処理安定性の向上手段の様々な検討および努力が図

られてきた。

カラー写真画像を形成させるためには、イエロー、マゼンタ、およびシアンの3色の写真用カプラーを互いに感色性の異なる3種の感光性層に含有させ、像様露光後、カラー現像主薬（発色現像主薬ともいう）を含む発色現像液により処理する。この過程で、芳香族第一級アミンの酸化体とカップリング反応することにより発色色素を与える。一般にハロゲン化銀カラー感光材料の処理工程はカラー画像を形成する発色現像（本明細書ではカラー現像と同義に用いる）工程、現像銀および未現像銀を除去する脱銀工程、並びに水洗および／または安定化工程により成り立っている。前記の現像銀およびハロゲン化銀を除去する脱銀工程は、現像銀を漂白剤で再酸化し、ハロゲン化銀可溶化剤によって定着を行うが、この工程は漂白液および定着液を別々に使用する連続工程で行うか、あるいは、漂白剤と定着剤とを組み合わせた単独溶液を用いて一工程で行うことができる。後者の溶液は一般に漂白定着（ブリックス）液と称される。

#### 【 0 0 0 4 】

上記の漂白液および漂白定着液中の銀漂白剤としては、有機酸の第二鉄錯塩、そのなかでもエチレンジアミン-N, N, N', N' -四酢酸（以下、EDTAと記す）の第二鉄錯塩が一般に用いられ、また、処理の迅速化、処理液の廃液成分の低減化などの観点から、1, 3 -プロパンジアミン-N, N, N', N' -四酢酸（以下、PDTAと記す）の第二鉄錯塩も広く用いられている。また一方で、環境保全に対する意識の高まりから、上記のような自然界における生分解性が低く、さらに有害な重金属イオンを可溶化する傾向にあるキレート剤の排出に対する強い関心から、その代替物の開発が求められ、例えば特開平4 - 3 1 3 7 5 2号、特開平5 - 2 6 5 1 5 9号、特開平6 - 1 6 1 0 6 5号等に、生分解性に優れたキレート剤が記載されている。

#### 【 0 0 0 5 】

しかしながら、カラー写真用の漂白剤として上記のような第二鉄錯塩を用いると十分な濃度のシアン色素画像が得られない場合があった。この現象は、漂白または漂白定着液中のシアン色素のロイコ化による還元褪色として一般に認識されている（以後ブリックス褪色と称す）。米国特許第4, 5 9 1, 5 4 8号には、

シアン色素のロイコ化合物への変換の原因として漂白液あるいは漂白定着液中の第一鉄錯塩の存在を指摘している。

#### 【 0 0 0 6 】

漂白定着液は酸化雰囲気であり、処理液中に空気中の酸素が供給されることによりその効果が有効に発現される。また、ブリックス褪色も液中に存在する第二鉄錯塩を酸化することによりシアン濃度低下を防ぐことが可能になる。このような観点から漂白定着液処理タンクの処理液が空気に接する部分、所謂開口率を拡大することで良化するが、開口率を拡大することは、連続処理時の水の蒸発を促し、処理液成分の濃厚化により析出等の問題を発生することがある。漂白定着浴の開口率を低下した処理機でのシアン濃度安定化が求められている。その為に、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の面からの改良による解決も求められている。

#### 【 0 0 0 7 】

一方、近年のカラー写真の現像処理は補充量の低減や処理時間の短縮等、簡易迅速化が図られている。脱銀工程の低補充化や処理稼働率の増加は前記第一鉄錯塩の増加をもたらし、ブリックス褪色悪化を招く傾向にある。また、脱銀工程の時間短縮には、漂白液あるいは漂白定着液の pH を下げる 것이有効であるが、漂白液や漂白定着液の pH を下げることもシアン色素のブリックス退色を促進するという弊害をもたらしている。

#### 【 0 0 0 8 】

上記のシアン色素のブリックス褪色を克服する試みとしては、以下の各種のアプローチが提案されている。例えば、米国特許第 3, 7 0 6, 5 6 1 号等には、漂白液または漂白定着液の濃度や組成を変えることによる改良について記載されている。米国特許第 4, 3 6 6, 2 3 3 号はカラー写真要素のシアン色素形成層より下に配置された層中の塗布銀量の合計量を減少させることを提案している。米国特許第 3, 8 2 0, 9 9 7 号等には、処理浴中の各種化合物による改良の記載がある。また、米国特許第 3, 7 7 4, 5 1 0 号には、漂白定着浴に多原子価元素を含む水溶性イオン性化合物を添加することが提案されている。米国特許第 4, 1 5 1, 6 8 0 号、同第 4, 3 7 4, 9 2 2 号、および同第 4, 5 9 1, 5 4 6 号には、前記の問題点を克服する好ましいシアンカプラー群が記載されてい



る。

#### 【 0 0 0 9 】

ブリックス退色を改良する手段として、ある種のハイドロキノンやキノン誘導体を用いて改良する方法が例えば特開昭 6 3 - 3 1 6 8 5 7 号に記載されている。しかしながら、このような従来技術は、効果が不十分であったり、効果は認められるものの、画像保存性等の写真性を犠牲にしたり、廃液処理の負荷が大きい等の欠点を有していた。さらに、上記従来技術では、E D T A 第二鉄錯塩や P D T A 第二鉄錯塩を用いた漂白定着液の他、前記の生分解性キレート剤の第二鉄錯塩を用いた場合においても十分な解決には至っていなかった。したがって、上記の弊害がなく、かつ近年の処理迅速化や環境への影響への観点からもシアン色素のブリックス褪色防止効果のより大きな技術が求められていた。

#### 【 0 0 1 0 】

一方、ポリマーラテックスを用いることによるシアン色素のブリックス褪色改良の試みも従来より行われており、例えば特開昭 6 4 - 5 2 1 3 6 号や特開平 2 - 2 8 9 8 4 0 号等にはアルコキシアルキル基を側鎖に有するポリマーラテックスを用いる方法が開示されている。しかしながら、これらの化合物でもその改良効果は不十分であり、特に低補充かつ迅速な簡易迅速現像処理を行う場合には性能向上の必要がある。また、この種のポリマーラテックスではラテックスの分散安定性が劣る。

#### 【 0 0 1 1 】

また、- C O O H 基を有するモノマーを共重合したポリマーラテックスは、写真感光材料分野で良く知られており、例えば、米国特許第 3, 2 8 7, 2 8 9 号には n - ブチルアクリレート等とアクリル酸もしくはメタクリル酸の共重合体が開示されている。さらに特開平 1 1 - 8 4 5 5 9 号において、塗布液の p H を酸性にすることで改良効果が上がることが記載されているが、その改良レベルは十分なレベルとは言えない。

#### 【 0 0 1 2 】

一方、近年、写真フィルムに記録された画像を走査して画像情報を読み取り、その画像情報を担持した光で印画紙（感光材料）に画像を記録するデジタルラ

ボシステムが増加しつつある。この方式では、条件補正を行うことが容易になり、処理安定性を確保し易くなった。しかし、刻々変化する発色性を細かく補正することは、生産性の低下を招いてしまい、好ましくない。

#### 【 0 0 1 3 】

更に近年、写真処理サービス業界においては、カラーネガ、リバーサル感光材料ならびにデジタルカメラ等からカラープリントを得るためのカラープリントシステムが、プリント現像処理を専門に行うラボ（現像所）ばかりでなく写真店等で広く普及してきている。このカラープリントシステムの露光方法は、カラーネガ等のフィルムの投影光をカラーペーパーに入射して感光材料を面露光する、いわゆる直接（アナログ）露光方式が主流であったが、デジタルカメラからカラープリントを得ることのできるデジタル露光を利用する焼付装置、すなわちフィルムに記録された画像を光電的に読み取り、その情報をデジタル信号化し画像処理を施した後に、この画像データに応じて変調した記録光によって走査露光して画像を記録するデジタル露光方式が実用化され、広く普及されつつある。

#### 【 0 0 1 4 】

これらのデジタル露光方式のカラープリントシステムにおいては、感光材料はロール状に巻かれており、マガジンと呼ばれる取りだしスリット付きロール収納容器に装填され、ロール状感光材料は、使用に際してスリットから引き出されて搬送される。従来、感光材料は搬送途中で切断されることなくロール形態で露光及び現像処理が行われ、乾燥後に所望の長さに切断されて1枚のプリントを得るいわゆるロール搬送方式によりカラープリントが作製される方式であった。この方式では、プリント1枚ごとの境界を明示するためのコマ情報を形成する必要があり、その部分が無駄になってしまう。

#### 【 0 0 1 5 】

このため、最近では感光材料を予めプリントサイズに切断してシート状とした後に露光および現像処理が行われるシート搬送方式を採用したカラープリントシステムが実用化され始めている。この搬送方式においては、シート状に切断された感光材料は、搬送ローラー対、およびベルトコンベアによる搬送方法の両方式を採用することにより走査露光ムラのない搬送が行なわれ、その後現像処理され

る。現像処理工程ではシート状の感光材料が搬送ローラー対により搬送される。このようなカラープリントシステムに望まれることとしては時間あたりのプリント出力数が多く、またこの様な生産性の高いシステムが比較的コンパクトな装置で実現できることが好ましい。このため現像処理工程の搬送速度は従来と比較して高速化したシステムに代わりつつある。

#### 【 0 0 1 6 】

しかし、このような搬送速度の高速化は、カラー感光材料すなわちカラーペーパーに対しては、一層の高照度露光適性と、現像処理安定性及び迅速処理性が求められる。この要請に対しては、例えばハロゲン化銀乳剤の相反則特性の改良、カップラーの現像主薬酸化体と効率的なカップリング反応により発色するためのカップラーおよびカップラー分散物の改良、これらを含む感光材料全体の設計に及ぶ改良などが当業界で検討されてきた。しかしながら、上記カラー現像処理システムに求められる生産性や取り扱い性のさらなる向上のためには、上記改良努力にもかかわらず、なお感光材料および現像処理システム面の一層の改善が望まれている。

#### 【 0 0 1 7 】

##### 【本発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、前記した従来技術における上記の諸問題を解決することを課題とする。すなわち本発明の目的は、カラー感光材料（カラーペーパー）の露光ならびに現像処理での取り扱い性に優れ、かつ極めて効率的な生産が可能なシート状高速搬送型の自動現像処理システムを採用し、しかもそれに伴って生じる欠陥—すなわち発色濃度の低下、復色不良、脱銀不良などの仕上がり画像の品質低下—を抑止した画像形成方法およびハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供するのである。

言い換えれば、露光や現像処理での取り扱いが容易で、かつ高生産性の高速シート搬送型の自動現像処理システムと、発色濃度の低下、復色不良、脱銀不良を伴わない優れた画像品質とを両立させた画像形成方法およびハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

#### 【 0 0 1 8 】



## 【課題を解決するための手段】

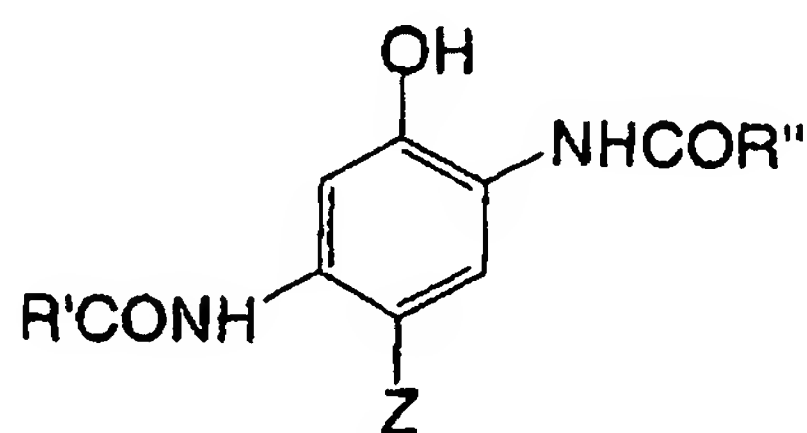
本発明者等は、鋭意研究を重ねて上記課題が以下の構成により達成されることを見だし、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は下記の通りである。

1. 支持体にイエロー色素形成カップラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カップラー含有緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カップラー含有赤感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に、シート状の裁断と像様露光を行なった後、搬送ローラー対により搬送しつつ、カラー発色現像工程、漂白定着工程、およびリンス工程を含む現像処理を施す画像形成方法において、該現像処理工程の搬送速度が27.8mm/秒以上100mm/秒以下であり、かつ該漂白定着工程の補充量が感光材料1m<sup>2</sup>あたり20から50mlであり、さらに該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が該赤感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に、下記一般式（I A）で表される化合物より選ばれる少なくとも1種を含有していることを特徴とするカラー画像形成方法。

【0019】

【化5】

一般式（I A）



【0020】

一般式（I A）において、R'およびR''は各々独立に置換基を表し、Zは水素原子、または芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。

【0021】

2. 像様露光が、1画素当たりの露光秒数が $10^{-3}$ 秒より短い走査露光方式で行なわれることを特徴とする上記1に記載のカラー画像形成方法。

3. ハロゲン化銀カラー写真感光材料の総塗設銀量が $0.46\text{g/m}^2$ 以下であることを特徴とする上記1又は2に記載のカラー画像形成方法。

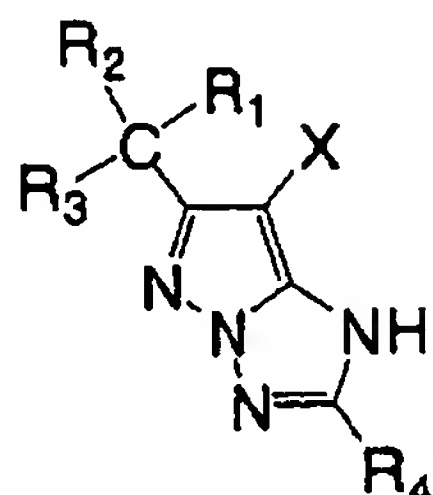
#### 【0022】

4. ハロゲン化銀カラー写真感光材料が緑感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に、下記一般式(M-II)で表される化合物より選ばれる少なくとも1種を含有していることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載のカラー画像形成方法。

#### 【0023】

#### 【化6】

#### 一般式 (M-II)



#### 【0024】

一般式(M-II)中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は水素原子又は置換基を表わす。Xは水素原子又は芳香族一級アミン発色現像主薬の酸化体との反応において、離脱可能な基を表す。

#### 【0025】

5. 漂白定着工程の処理時間が12秒以上30秒以下であることを特徴とする上記1～4のいずれかに記載のカラー画像形成方法。

#### 【0026】

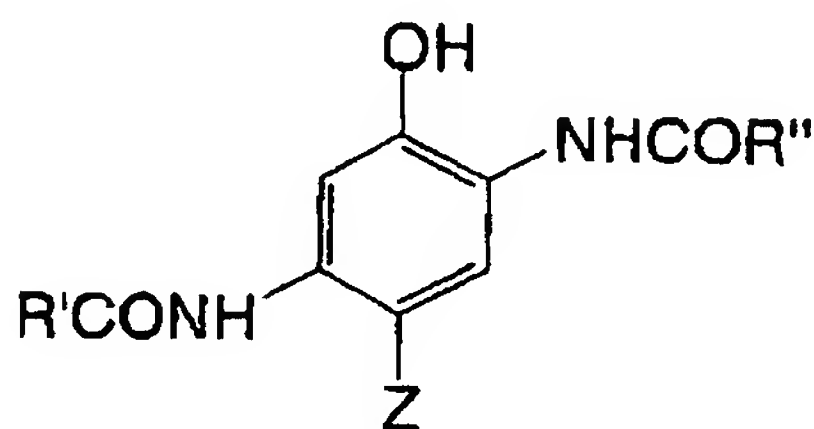
6. 像様露光後シート状の形態で搬送ローラーによって $27.8\text{mm/秒}$ 以上 $100\text{mm/秒}$ 以下の搬送速度で搬送されながらカラー発色現像工程、補充量が感光材料 $1\text{m}^2$ あたり20から50mlの漂白定着工程、およびリンス工程を含む

現像処理を経ることによりカラー画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であり、かつイエロー色素形成カップラー含有青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カップラー含有緑感性ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カップラー含有赤感性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有し、さらに該シアン色素形成カップラー含有赤感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層が下記一般式 (I A) で表される化合物より選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0027】

【化 7】

一般式 (I A)



【0028】

一般式 (I A) において、R' および R'' は各々独立に置換基を表し、Z は水素原子、または芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。

【0029】

7. 1 画素当たりの露光秒数が  $10^{-3}$  秒より短い走査露光方式によって像様露光が行なわれる感光材料であることを特徴とする上記 6 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

8. 総塗設銀量が  $0.46\text{g/m}^2$  以下であることを特徴とする上記 6 又は 7 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0030】

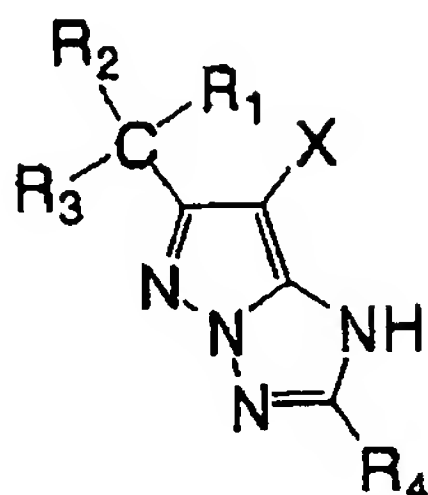
9. 緑感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層に、下記一般式 (M-II) で表される化合物より選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする上記 6

～ 8 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【 0 0 3 1 】

【化 8】

一般式 (M-II)



【 0 0 3 2 】

一般式 (M-II) 中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は水素原子又は置換基を表わす。Xは水素原子又は芳香族一級アミン発色現像主薬の酸化体との反応において、離脱可能な基を表す。

【 0 0 3 3 】

10. 漂白定着工程の処理時間が12秒以上30秒以下であることを特徴とする上記6～9のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【 0 0 3 4 】

【発明の実施の形態】

本発明について詳細に説明する。

本発明の画像形成方法は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に、シート状の裁断と像様露光を行なった後、搬送ローラー対により搬送しつつ、現像処理を施して画像を形成する。露光工程は、裁断工程の前でも後でもよく、また露光しながら裁断してもよい。

【 0 0 3 5 】

ハロゲン化銀カラー写真感光材料は、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線管 (CRT) やレーザービームを使用した走査露光方式にも適している。後者に置いては、画像情報に基づいて像様露光されるが、露光方式としては、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線

形光学結晶を組合わせた第二高調波発光光源（S H G）等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式が好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源（S H G）を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

#### 【 0 0 3 6 】

このような走査露光光源を使用する場合、感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わけて得られる S H G 光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の水、緑、赤の 3 つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光におけ 1 画素当たりの露光時間を、画素密度を 4 0 0 d p i とした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては  $10^{-3}$  秒以下、より好ましくは  $10^{-4}$  秒以下、更に好ましくは  $10^{-6}$  秒以下である。なお、本発明の効果は、高照度露光時に相反則不軌を生じ、シャドー部の銀現像が起こりにくい条件で、より効果を発現しやすいが、低照度露光でも同様の効果が得られる。

#### 【 0 0 3 7 】

半導体レーザー光源として具体的には、波長 4 3 0 ~ 4 5 0 n m の青色半導体レーザー（2 0 0 1 年 3 月 第 4 8 回応用物理学関係連合講演会で日亜化学発表）、半導体レーザー（発振波長：約 9 4 0 n m）を導波路状の反転ドメイン構造を有する L i N b O<sub>3</sub> の S H G 結晶により波長変換して取り出した約 4 7 0 n m の青色レーザー、半導体レーザー（発振波長：約 1 0 6 0 n m）を導波路状の反転ドメイン構造を有する L i N b O<sub>3</sub> の S H G 結晶により波長変換して取り出した約 5 3 0 n m の緑色レーザー、波長約 6 8 5 n m の赤色半導体レーザー（日立タイプ N o . H L 6 7 3 8 M G）、波長約 6 5 0 n m の赤色半導体レーザー（日立タイプ N o . H L 6 5 0 1 M G）などが好ましく用いられる。

## 【0 0 3 8】

特に、発振波長 4 3 0 ~ 4 6 0 nm の青色レーザーのコヒーレント光により像様露光することが好ましく、青色レーザーの中でも、青色半導体レーザーを用いることが特に好ましい。

## 【0 0 3 9】

像様露光は、ハロゲン化銀感光材料の同一感光層（乳剤層）に対し複数回行ってもよく、その場合は少なくとも 3 回以上行うことが好ましい。特に好ましくは露光時間が  $10^{-4}$  ないし  $10^{-8}$  秒であり、露光時間が  $10^{-5}$  ないし  $10^{-8}$  秒の場合は少なくとも 8 回の露光をすることが好ましい。光源としては、上述したガスレーザー、固体レーザー（LD）、LED（無機、有機）、スポットを絞った Xe 光源など何でもよいが、特に固体レーザー、LED が好ましい。光源は、各色素形成層の感色波長に分光されていることが必要であるが、このために適当なカラーフィルター（色素含有、または蒸着など）や LD または LED の発振波長を選択して用いてもよい。更に、両者を組み合わせて用いてもよい。光源のスポット径は特に限定はないが、光強度の半値巾で 5 ないし  $250\ \mu\text{m}$  が好ましく、特に 10 ないし  $100\ \mu\text{m}$  が好ましい。スポットの形状は、円形、楕円形、矩形の何れでも良い。1 スポットの光量分布はガウス分布になっていてもよいし、比較的強度の一定した台形になっていてもよい。特に、光源は 1 つでもよいが複数個の光源を並べたアレーでもよい。

## 【0 0 4 0】

像様露光は、好適には走査露光にて行なわれ、光源を走査してもよいし感光材料を走査してもよい。またその両者を走査してもよい。

## 【0 0 4 1】

ここで、1 回の露光時間は、以下の式で定義される。

露光時間 = スポット径 / 光源の移動速度（または感光材料の移動速度）

このスポット径とは、走査露光に使用される光源が露光時に移動する方向のスポットの径（半値幅、単位： $\mu\text{m}$ ）をいう。また光源の移動速度とは、走査露光に使用される光源が単位時間あたりに移動する速度（単位： $\mu\text{m}/\text{秒}$ ）をいう。一般に、スポット径は画素の径と同じである必要はなく、それより大きくても小



さくても良い。本発明で言う露光回数とは、感光材料上の 1 点（画素）に対し同一感色性層に感ずる光の照射回数であり、複数回照射の場合にはその中で最大露光強度の露光に対し、 $1/5$  以上の強度の露光回数を言う。従って、 $1/5$  未満の露光や迷光、スポット間の重なりは、回数に含まない。

#### 【0 0 4 2】

なお、これらの光源を用いた走査露光方式に限らず、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される露光方式や、陰極線（C R T）を用いた走査露光方式でも行うことができる。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか 1 種、あるいは 2 種以上が混合されて用いられる。

#### 【0 0 4 3】

また、感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極性管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法（面順次露光）を採ってもよく、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

#### 【0 0 4 4】

つぎにカラー現像処理工程について説明する。

本発明の感光材料及び画像形成方法に適用されるカラー現像処理は、カラー現像工程、脱銀工程、水洗又は安定浴工程及び乾燥工程からなり、各工程間にはリンス工程、中間水洗工程、中和工程などの補助的な工程を挿入することもできる。脱銀工程は漂白定着液による一工程処理によって行われる。また、水洗工程に代わる水洗代替安定浴のほかに画像安定化を目的とする画像安定浴を水洗又は安定浴工程と乾燥工程の間に設けることもできる。

#### 【0 0 4 5】

ここで、カラー現像時間（即ちカラー現像工程を行う時間）は 4 5 秒以下が好ましく、より好ましくは 3 0 秒以下、さらに好ましくは 2 8 秒以下、特に好ましくは 2 5 秒以下 6 秒以上、最も好ましくは 2 0 秒以下 6 秒以上である。同様に、漂白定着時間（即ち漂白定着工程を行う時間）は 4 5 秒以下 1 秒以上であり、好ましくは 2 8 秒以下、さらに好ましくは 2 5 秒以下 6 秒以上である。上記した本発明のハロゲン化銀感光材料は、カラー現像工程のみ出なく、漂白定着も迅速に行なわれる。また、リンス（水洗又は安定化）時間（即ちリンス工程を行う時間）は、9 0 秒以下が好ましく、より好ましくは 3 0 秒以下、さらに好ましくは 3 0 秒以下 6 秒以上である。

#### 【 0 0 4 6 】

なお、カラー現像時間とは、感光材料がカラー現像液中に入ってから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料がカラー現像液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料がカラー現像液を離れ次の処理工程の漂白定着液に向けて空気中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）との両者の合計をカラー現像時間をいう。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液中に入ってから次の水洗又は安定浴に入るまでの時間をいう。また、リンス（水洗又は安定化）時間とは、感光材料がリンス液（水洗又は安定化液）中に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。

#### 【 0 0 4 7 】

カラー現像工程、漂白定着工程、リンス工程の処理液温度は、一般には 3 0 ～ 4 0 ℃であるが、迅速処理では、3 8 ～ 6 0 ℃が好ましく、より好ましくは 4 0 ～ 5 0 ℃である。

#### 【 0 0 4 8 】

また、リンス液量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）や用途、リンス液（水洗水）温度、リンス液（水洗タンク）の数（段数）、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式におけるリンス液タンク（水洗タンク）数と水量の関係は、ジャーナル・オブ・ザ・ソサエティ・オブ・モーション・ピクチャー・アンド・テレヴィジョン・エンジニアズ



(J o u r n a l o f t h e S o c i e t y o f M o t i o n P i c t u r e a n d T e l e v i s i o n E n g i n e e r s) 第 6 4 卷、  
p. 2 4 8 ~ 2 5 3 ( 1 9 5 5 年 5 月 号 ) に記載の方法で、求めることができる。

通常多段向流方式における段数は 3 ~ 1 5 が好ましく、特に 3 ~ 1 0 が好ましい。

#### 【 0 0 4 9 】

多段向流方式によれば、リンス液量を大幅に減少でき、タンク内での水の滞留時間増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じるので、その解決策として、後述する防菌防黴剤を含有するリンス液が好ましい。

#### 【 0 0 5 0 】

そして、現像処理が施されたハロゲン化銀カラー写真感光材料は、乾燥工程などの後処理が行われる。乾燥工程では、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像膜への水分の持込み量を減じる観点から現像処理（リンス工程）を行った後すぐにスクイズローラや布などで水分を吸収することで乾燥を早めることも可能である。また当然のことではあるが、温度を高くすることや吹きつけノズルの形状を変更し乾燥風を強くすることなどで乾燥を早めることが可能である。更に、特開平 3 - 1 5 7 6 5 0 号公報に記載されているように、乾燥風の感光材料への送風角度の調整や、排出風の除去方法によっても乾燥を早めることができる。

#### 【 0 0 5 1 】

前記した処理工程に使用される処理組成物の構成成分及びそれらから調製される処理液について説明する。構成成分については、特別な場合を除いて、処理組成物（処理剤）、それから調製される処理液を区別することなく、まとめて記述し、構成成分濃度については、原則として調製した処理液中の濃度を記すこととする。

#### 【 0 0 5 2 】

なお、処理組成物は、使用に際して定められた比率で水などの溶媒と混合されて母液（タンク液）又は補充液が調製されるが、本明細書においては、タンク液

と補充液とを区別する格別の意味がない限り、両者を併せて使用液と表現している。

【 0 0 5 3 】

カラー現像処理組成物及びカラー現像液は、カラー現像主薬を含有する。

カラー現像主薬としては、好ましい例は公知の芳香族第 1 級アミンカラー現像主薬、とくに p - フェニレンジアミン誘導体であり、代表例を以下に示すがこれらに限定されるものではない。

【 0 0 5 4 】

- 1) N, N - ジエチル - p - フェニレンジアミン
- 2) 4 - アミノ - 3 - メチル - N, N - ジエチルアニリン
- 3) 4 - アミノ - N - (  $\beta$  - ヒドロキシエチル ) - N - メチルアニリン
- 4) 4 - アミノ - N - エチル - N - (  $\beta$  - ヒドロキシエチル ) アニリン
- 5) 4 - アミノ - 3 - メチル - N - エチル - N - (  $\beta$  - ヒドロキシエチル ) アニリン
- 6) 4 - アミノ - 3 - メチル - N - エチル - N - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) アニリン
- 7) 4 - アミノ - 3 - メチル - N - エチル - N - ( 4 - ヒドロキシブチル ) アニリン
- 8) 4 - アミノ - 3 - メチル - N - エチル - N - (  $\beta$  - メタンスルホンアミドエチル ) アニリン
- 9) 4 - アミノ - N, N - ジエチル - 3 - (  $\beta$  - ヒドロキシエチル ) アニリン
- 10) 4 - アミノ - 3 - メチル - N - エチル - N - (  $\beta$  - メトキシエチル ) アニリン
- 11) 4 - アミノ - 3 - メチル - N - (  $\beta$  - エトキシエチル ) - N - エチルアニリン
- 12) 4 - アミノ - 3 - メチル - N - ( 3 - カルバモイルプロピル - N - n - プロピル ) アニリン
- 13) 4 - アミノ - N - ( 4 - カルバモイルブチル - N - n - プロピル - 3 - メチル ) アニリン

1 5) N- ( 4 - アミノ - 3 - メチルフェニル ) - 3 - ヒドロキシピロリジン

1 6) N- ( 4 - アミノ - 3 - メチルフェニル ) - 3 - ( ヒドロキシメチル )  
ピロリジン

1 7) N- ( 4 - アミノ - 3 - メチルフェニル ) - 3 - ピロリジンカルボキサ  
ミド

#### 【 0 0 5 5 】

上記 p - フェニレンジアミン誘導体のうち特に好ましくは例示化合物 5 ) , 6 ) , 7 ) , 8 ) 及び 1 2 ) であり、その中でも化合物 5 ) と 8 ) が好ましい。また、これらの p - フェニレンジアミン誘導体は、固体素材の状態では、通常硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、ナフタレンジスルホン酸塩、p - トルエンスルホン酸塩などの塩の形である。

処理剤中の芳香族第 1 級アミン現像主薬含有量は、使用液中の該現像主薬の濃度は現像液 1 L 当たり 2 ミリモル ~ 2 0 0 ミリモル、好ましくは 6 ミリモル ~ 1 0 0 ミリモル、より好ましくは 1 0 ミリモル ~ 4 0 ミリモルとなるように加えられる。

#### 【 0 0 5 6 】

カラー現像剤には、対象とする感光材料の種類によって少量の亜硫酸イオンを含んだり、あるいは実質的に含まない場合もあるが、本発明においては、亜硫酸イオンを少量含むことが好ましい。

また、ヒドロキシルアミンを少量含有してもよい。ヒドロキシルアミン（通常塩酸塩や硫酸塩の形で用いるが、以下塩の形を省略する）は、亜硫酸イオンと同様に現像液の保恒剤として作用するが、同時にヒドロキシルアミン自身の銀現像活性のために写真特性に影響することもあるので、この添加量も少量に留める必要がある。

#### 【 0 0 5 7 】

カラー現像剤には、保恒剤として前記ヒドロキシルアミンや亜硫酸イオンのほかにも、有機保恒剤を添加してもよい。有機保恒剤は、特開昭 63 - 4235 号、同 63 - 30845 号、同 63 - 21647 号、同 63 - 44655 号、同 63 - 53551 号、同 63 - 43140 号、同 63 - 56654 号、同 63 - 58346 号、同 63 - 43138 号、同 63 - 146041 号、同 63 - 44657 号、同 63 - 4

4656号、米国特許第3,615,503号、同2,494,903号、特開昭52-143020号、特公昭48-30496号などの各公報又は明細書に開示されている。

### 【0058】

カラー現像剤には、例えばカラーペーパー用の現像剤は必要に応じて塩素イオンを添加してもよい。カラー現像液（とくにカラープリント材料用現像剤）は、通常塩素イオンを $3.5 \times 10^{-2} \sim 1.5 \times 10^{-1}$ モル/L含有することが多いが、塩素イオンは、通常現像の副生成物として現像液に放出されるので補充用現像剤には添加不要のことも多い。撮影用の感光材料用の現像剤では塩素イオンを含まなくてもよい。

### 【0059】

臭素イオンに関しては、カラー現像液中の臭素イオンは、撮影用材料の処理では $1 \sim 5 \times 10^{-3}$ モル/L程度、また、プリント材料の処理では、 $1.0 \times 10^{-3}$ モル/L以下であることが好ましい。しかし、カラー現像剤には、上記の塩素イオンと同様必要がないことが多い。

### 【0060】

本発明においては、現像液のpHが9.0～13.5、補充液のpHが9.0～13.5になるように添加されることが好ましく、したがって現像剤及び補充剤には、そのpH値を維持できるようにアルカリ剤、緩衝剤及び必要によっては酸剤を含ませることができる。

### 【0061】

処理液を調製したときに、上記pHを保持するためには、各種緩衝剤を用いるのが好ましい。緩衝剤としては、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシル塩、N,N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロキシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、pH 9.0以上の高pH領域での緩衝能に優れ、カラー現像液に添加しても写真性能面への悪影響（カブリなど）がなく、安価であるといった利点を有し、これら

の緩衝剤を用いることが特に好ましい。

### 【0 0 6 2】

これらの緩衝剤の具体例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂）、四ホウ酸カリウム、*o*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、*o*-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）などを挙げることができる。しかしながら本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

緩衝剤は、処理剤から調製した現像液及び補充液ともに 1 L あたり 0. 0 1 ~ 2 モル、好ましくは 0. 1 ~ 0. 5 モルになるように組成物中の添加量が決められる。

### 【0 0 6 3】

カラー現像剤には、その他のカラー現像液成分、例えばカルシウムやマグネシウムの沈澱防止剤であり、あるいはカラー現像液の安定性向上剤でもある各種キレート剤を添加することもできる。例えば、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンスルホン酸、トランスシロヘキサンジアミン四酢酸、1, 2-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸、エチレンジアミンジ琥珀酸（SS 体）、N-（2-カルボキシラートエチル）-L-アスパラギン酸、 $\beta$ -アラニンジ酢酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、N, N'-ビス（2-ヒドロキシベンジル）エチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸、1, 2-ジヒドロキシベンゼン-4, 6-ジスルホン酸等が挙げられる。

これらのキレート剤は必要に応じて 2 種以上併用しても良い。

これらのキレート剤の量は、調製したカラー現像液中の金属イオンを封鎖する

のに十分な量であれば良い。例えば 1 L 当り 0.1 g ~ 10 g 程度になるように添加する。

#### 【 0 0 6 4 】

本発明に係るカラー現像剤には、必要により任意の現像促進剤を添加することもできる。現像促進剤としては、特公昭37-16088号、同37-5987号、同38-7826号、同44-12380号、同45-9019号及び米国特許第3,813,247号等の各公報又は明細書に表わされるチオエーテル系化合物、特公昭37-16088号、同42-25201号、米国特許第3,128,183号、特公昭41-11431号、同42-23883号及び米国特許第3,532,501号等の各公報又は明細書に表わされるポリアルキレンオキサイド、その他 1-フェニル-3-ピラゾリドン類又はイミダゾール類を必要に応じて添加することができる。それらの濃度は、処理剤から調製した現像液及び補充液ともに 1 L あたり 0.001 ~ 0.2 モル、好ましくは 0.01 ~ 0.05 モルになるように組成物中の添加量が決められる。

#### 【 0 0 6 5 】

本発明にかかわるカラー現像剤には、必要に応じて、前記ハロゲンイオンのほかに、任意のカブリ防止剤を添加できる。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリルベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチルベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例としてあげることができる。

又、カラー現像剤には必要に応じてアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加しても良い。それらの濃度は、処理剤から調製した現像液及び補充液ともに 1 L あたり 0.001 ~ 0.2 モル、好ましくは 0.001 ~ 0.05 モルになるように組成物中の添加量が決められる。

#### 【 0 0 6 6 】

本発明において、必要に応じて、蛍光増白剤を使用することができる。蛍光増白剤としては、ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンスルホン酸化合物が好ま



しい。ビス（トリアジニルアミノ）スチルベンスルホン酸化合物としては、公知もしくは市販のニアミノスチルベン系増白剤を用いることができる。公知のビス（トリアジニルアミノ）スチルベンスルホン酸化合物としては、例えば、特開平 6-329936 号、同 7-140625 号、同 10-140849 号などの公報に記載の化合物が好ましい。市販の化合物としては、例えば、「染色ノート」第 9 版（色染社），165～168 頁に記載されており、その中に記載されている化合物の中でも、Blankophor BSU liq. 及び Hakkol BRK が好ましい。

#### 【0067】

漂白剤としては、アミノポリカルボン酸鉄（III）錯塩に加えてそのほかの公知の漂白剤も用いることができる。併用できる漂白剤には、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の鉄（III）錯塩、過硫酸塩、過酸化水素などが挙げられる。

#### 【0068】

好ましいアミノポリカルボン酸鉄（III）錯塩は、以下に例示されるアミノポリカルボン酸の鉄（III）錯塩である。すなわち、生分解性のあるエチレンジアミンジ琥珀酸（SS 体）、N-（2-カルボキシラートエチル）-L-アスパラギン酸、ベーターアラニンジ酢酸、メチルイミノジ酢酸をはじめ、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、イミノ二酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸を挙げることができる。これらの化合物はナトリウム、カリウム、チリウム又はアンモニウム塩のいずれでもよい。これらの化合物の中で、エチレンジアミンジ琥珀酸（SS 体）、N-（2-カルボキシラートエチル）-L-アスパラギン酸、β-アラニンジ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、メチルイミノ二酢酸はその鉄（III）錯塩が写真性の良好なことから好ましい。これらの鉄（III）錯塩は錯塩の形で使用してもよいし、第 2 鉄塩、例えば硫酸第 2 鉄、塩化第 2 鉄、硝酸第 2 鉄、硫酸第 2 鉄アンモニウム、燐酸第 2 鉄などとアミノポリカルボン酸などのキレート剤とを用いて溶液中で鉄（III）錯塩を形成させてもよい。また、キレート剤は鉄（III）錯塩を形成する以上に過剰に用いられる。

## 【 0 0 6 9 】

漂白剤パート中の漂白剤の濃度は、処理組成物から調製した処理液の漂白剤濃度が 0. 0 1 ~ 1. 0 モル/L、好ましくは 0. 0 3 ~ 0. 8 0 モル/L、更に好ましくは 0. 0 5 ~ 0. 7 0 モル/L、更に好ましくは 0. 0 7 ~ 0. 5 0 モル/L となるように定められる。

## 【 0 0 7 0 】

漂白剤パートには、種々の公知の有機酸（例えば酢酸、乳酸、グリコール酸、琥珀酸、マレイン酸、マロン酸、クエン酸、スルホ琥珀酸、クエン酸、酒石酸、グルタル酸、乳酸など）、有機塩基（例えばイミダゾール、ジメチルイミダゾールなど）あるいは、2-ピコリン酸を始めとする特開平 9 - 2 1 1 8 1 9 号公報に記載の一般式（A - a）で表される化合物やコージ酸を始めとする同公報に記載の一般式（B - b）で表される化合物を含有することが好ましい。これら化合物の添加量は、調製した処理液の濃度が 1 L 当たり 0. 0 0 5 ~ 3. 0 モルが好ましく、さらに好ましくは 0. 0 5 ~ 1. 5 モルとなるように定められる。

## 【 0 0 7 1 】

漂白剤パートと組み合わせて漂白定着液処理組成物を構成する定着剤パートは、定着剤として、公知の定着薬品、即ちチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどのチオ硫酸塩、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムなどのチオシアン酸塩、エチレンビスチオグリコール酸、3, 6 - ジチア - 1, 8 - オクタンジオールなどのチオエーテル化合物およびチオ尿素類などの水溶性のハロゲン化銀溶解剤から選択される 1 種あるいは 2 種以上を混合して含有させることができる。また、特開昭 55 - 155354 号公報に記載された定着剤と多量の沃化カリウムの如きハロゲン化物などの組み合わせからなる特殊な漂白定着液等も用いることができる。本発明においては、チオ硫酸塩特にチオ硫酸アンモニウム塩の使用が好ましい。定着剤パートの定着薬品の濃度は、漂白定着液を調製したときにその調合液 1 L あたり 0. 1 ~ 3 モルとなるように設計されるのが好ましく、更に好ましくは 0. 2 ~ 2. 0 モルの範囲に設計される。

## 【 0 0 7 2 】

定着剤パートには、保恒剤として亜硫酸塩、重亜硫酸塩、メタ重亜硫酸塩等の



亜硫酸イオン放出化合物や、p-トルエンスルフィン酸、m-カルボキシベンゼンスルフィン酸などのアリールスルフィン酸などを含有するのが好ましい。これらの化合物は亜硫酸イオンやスルフィン酸イオンに換算して約0.02～1.0 モル/L（調製した処理液の濃度として）含有させることが好ましい。

#### 【0 0 7 3】

以下は、漂白剤パートと定着剤パートを混合し、必要があれば若干の水も加えて調製した漂白定着液について述べるが、漂白剤パートと定着剤パートのいずれのパートに含有させておいてもよい漂白定着液構成成分もこの項に含めて説明する。

#### 【0 0 7 4】

漂白定着液処理組成物の溶解時pH領域は、3～8が好ましく、更には4～8が特に好ましい。pHがこれより低いと脱銀性は向上するが、液の劣化及びシアン色素のロイコ化が促進される。逆にpHがこれより高いと脱銀が遅れ、かつステインが発生し易くなる。

pHを調整するためには、必要に応じて定着剤パート側にアルカリである水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム及び酸性又はアルカリ性緩衝剤等を添加することができる。

#### 【0 0 7 5】

本発明の漂白定着液処理組成物の構成によって、漂白定着液の補充量は顕著に低補充化することが可能で、感光材料1 m<sup>2</sup>あたり20～50 mlが好ましく、更に好ましくは25 ml～45 mlであり、最も好ましくは25～40 mlである。漂白定着液の補充量は、漂白剤パートと定着剤パートに分割するのが好ましく、この場合、漂白定着液の補充量は、上記漂白剤パートと定着剤パートの補充量の総量を指すものである。また、リンス液（水洗水及び／又は安定化液）の補充量はリンス液全体で50 ml～200 mlであることが好ましい。

#### 【0 0 7 6】

定着又は漂白定着を終了したのち水洗代替安定浴や画像安定化用安定浴が用いられることが多いが、これらの浴は、低濃度であって処理剤の効用は大きくはないが、必要があれば処理剤を製造することができる。安定浴処理剤には、特開昭

62-288838号公報に記載のカルシウム、マグネシウムを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号公報に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、同61-120145号公報に記載の塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、特開昭61-267761号公報に記載のベンゾトリアゾール、銅イオン、その他堀口博著「防菌防黴の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編、「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

以上で本発明の表はK定着液濃厚処理組成物を用いる現像処理方法について説明したので、次にその現像処理を行う現像処理装置について説明する。

#### 【 0 0 7 7 】

本発明にかかわる現像処理方法は、自動現像機を用いて行われる。以下に本発明に好ましく用いられる自動現像機について記述する。

本発明において、自動現像機の搬送の線速度が1 0 0 mm/秒以下であることが好ましい。より好ましくは2 7 . 8 mm/秒～8 0 mm/秒、特に好ましくは2 7 . 8 mm/秒～5 0 mm/秒である。

#### 【 0 0 7 8 】

カラーペーパー用自動現像機の搬送は、カラーペーパーを最終サイズにカットしてから現像処理を行なう方式（シート型搬送方式）と、長巻で現像処理し、処理後に最終サイズにカットする方式（シネ型搬送方式）とがある。シネ型搬送方式は画像間に2 mm程度の感光材料の無駄がでるため、シート型搬送方式が好ましい。

#### 【 0 0 7 9 】

本発明に関する処理液は、処理槽及び補充液槽で、液が空気と接触する面積（開口面積）はできるだけ小さい方が好ましい。例えば、開口面積（ $\text{cm}^2$ ）を槽中の液体槽（ $\text{cm}^3$ ）で割った値を開口率とすると、開口率は0 . 0 1（ $\text{cm}^{-1}$ ）以下が好ましく、0 . 0 0 5 以下がより好ましく、特に0 . 0 0 1 以下が最も好ましい。

#### 【 0 0 8 0 】

また、空気と接触する面積を小さくする為に、処理槽および補充槽では液面に浮かぶ固体または液体の空気非接触手段を設けることが好ましい。

具体的には、プラスチック製の浮きなどを液面に浮かべる方法や、処理液と混ざらず、また化学反応を起こさない液体で覆うことが好ましい。液体の例としては、流動パラフィン、液状飽和炭化水素などが好ましい。

#### 【 0 0 8 1 】

本発明においては、迅速に処理を行うために、各処理液間を感光材料が移動する際の空中時間、即ちクロスオーバー時間は短い程良く、好ましくは 1 0 秒以下、より好ましくは 7 秒以下、更に好ましくは 5 秒以下である。

また、クロスオーバー時間を短縮し、かつ処理液の混入を防止するために、混入防止板を取り付けたクロスオーバーラックの構造が好ましい。

#### 【 0 0 8 2 】

クロスオーバー時間を全くなくす方法として、特開 2 0 0 2 - 5 5 4 2 2 号記載のブレードによる液中搬送構造を用いることが特に好ましい。この方法では、処理槽間にブレードを設け、液漏れを防止し、感光材料は通過させることで、クロスオーバー時間をゼロにできる。

このブレードによる液中搬送構造に、特願 2 0 0 1 - 1 4 7 8 1 4 号記載の液循環方向を下方向に流す液循環構造、循環系に多孔材質プリーツ状フィルターを設置することが特に好ましい。

#### 【 0 0 8 3 】

本発明にかかわる各処理液には、処理液の蒸発分に相当する水を供給する、いわゆる蒸発補正を行うことが好ましい。特に、カラー現像液や漂白定着液において好ましい。

このような水の補充を行う具体的方法としては、特に制限はないが、中でも特開平 1 - 2 5 4 9 5 9 号や同 1 - 2 5 4 9 6 0 号公報記載の漂白定着槽とは別のモニター水槽を設置し、モニター水槽内の水の蒸発量を求め、この水の蒸発量から漂白定着槽における水の蒸発量を算出し、この蒸発量に比例して漂白定着槽に水を補充する方法や液レベルセンサーやオーバーフローセンサーを用いた蒸発補正方法が好ましい。最も好ましい蒸発補正方法は、蒸発分に相当する水を予想し

て加えるもので、日本発明協会公開技報 9 4 - 4 9 9 2 5 号 1 頁右欄 2 6 行目～同 3 頁左欄 2 8 行目に記載されているように自動現像機の運転時間、停止時間及び温調時間の情報に基づいて予め求められた係数により計算された加水量を添加するものである。

#### 【 0 0 8 4 】

また、蒸発量を減少させる工夫も必要であり、開口面積を少なくしたり、排気ファンの風量を調節することが要求される。例えば、カラー現像液の好ましい開口率は前記した通りであるが、他の処理液においても同様に開口面積を低下させることが好ましい。

蒸発量を減少させる手段として、特開平 6 - 1 1 0 1 7 1 号記載の「処理槽の上部空間の湿度を 8 0 % R H 以上に保持する」ことが特に好ましく、上記公報の図 1、2 記載の蒸発防止ラック及びローラー自動洗浄機構を有することが特に好ましい。温調時の結露防止のために排気ファンが通常取付けられているが、好ましい排気量としては毎分 0 . 1 m<sup>3</sup>～ 1 m<sup>3</sup>であり、特に好ましくは、0 . 2 m<sup>3</sup>～ 0 . 4 m<sup>3</sup>である。

#### 【 0 0 8 5 】

感光材料の乾燥条件も処理液の蒸発に影響する。乾燥方式としては、セラミック温風ヒーターを用いるのが好ましく、供給風量としては毎分 4 m<sup>3</sup>～ 2 0 m<sup>3</sup>が好ましく、特に 6 m<sup>3</sup>～ 1 0 m<sup>3</sup>が好ましい。

セラミック温風ヒーターの加熱防止用サーモスタットは、伝熱によって動作させる方式が好ましく、取付け位置は、放熱フィンや伝熱部を通じて風下または風上に取りつけるのが好ましい。乾燥温度は、処理される感光材料の含水量によって調整することが好ましく、A P S フォーマット及び 3 5 mm 幅のフィルムでは 4 5 ～ 5 5 ℃、ブローニーフィルムでは 5 5 ～ 6 5 ℃が最適である。乾燥時間は 5 秒～ 2 分が好ましく、特に 5 秒～ 6 0 秒がより好ましい。

#### 【 0 0 8 6 】

このようにして、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に画像が出力される。

#### 【 0 0 8 7 】

以下、本発明の画像形成方法のその他の好適な形態について説明する。

本発明の画像形成方法は、上記の露光、現像、現像装置のシステムで好ましく行なわれるが、そのほかに以下の公知資料に記載の露光、現像システムと組み合わせることでも好ましく用いることができる。現像システムとしては、特開平 1 0 - 3 3 3 2 5 3 号公報に記載の自動プリント並びに現像システム、特開 2 0 0 0 - 1 0 2 0 6 号公報に記載の感光材料搬送装置、特開平 1 1 - 2 1 5 3 1 2 号公報に記載の画像読取装置を含む記録システム、特開平 1 1 - 8 8 6 1 9 号公報並びに特開平 1 0 - 2 0 2 9 5 0 号公報に記載のカラー画像記録方式からなる露光システム、特開平 1 0 - 2 1 0 2 0 6 号公報に記載の遠隔診断方式を含むデジタルフォトプリントシステム、及び米国特許第 6, 2 9 7, 8 7 3 B 1 号明細書に記載の画像記録装置を含むフォトプリントシステムが挙げられる。

#### 【 0 0 8 8 】

また、走査露光方式については、後述する表 1 に掲示した特許に詳しく記載されている。

#### 【 0 0 8 9 】

また、像様露光する際、米国特許第 4, 8 8 0, 7 2 6 号明細書に記載のバンドストップフィルターを用いることが好ましい。これによって光混色が取り除かれ、色再現性が著しく向上する。

さらに、欧州特許 E P 0 7 8 9 2 7 0 A 1 明細書や同 E P 0 7 8 9 4 8 0 A 1 号明細書に記載のように、画像情報を付与する前に、予め、黄色のマイクロドットパターンを前露光し、複写規制を施しても構わない。

#### 【 0 0 9 0 】

また、現像処理には、特開平 2 - 2 0 7 2 5 0 号公報の第 2 6 頁右下欄 1 行目～ 3 4 頁右上欄 9 行目、及び特開平 4 - 9 7 3 5 5 号公報の第 5 頁左上欄 1 7 行目～ 1 8 頁右下欄 2 0 行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。また、この現像液に使用する保恒剤としては、下記表 1 に掲示した特許に記載の化合物が好ましく用いられる。

#### 【 0 0 9 1 】

代表的には、発色現像処理として、富士写真フイルム社製ミニラボ「P P 3 5 0」、処理剤として C P 4 8 S ケミカルを用い、感光材料に平均濃度のネガフイ



ルムから像様露光を行い発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の 2 倍になるまで連続処理を行った処理液にて処理を行うものがある。

#### 【 0 0 9 2 】

処理剤のケミカルとしては、富士写真フイルム社製 C P 4 7 L 等でも構わない。

#### 【 0 0 9 3 】

以下、本発明の画像形成方法に適用されるハロゲン化銀カラー感光材料（以下、感光材料という）について説明する。

感光材料は、支持体上に、イエロー色素形成カップラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カップラー含有緑感光性含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カップラー含有赤感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有する。前記イエロー色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はイエロー発色層として、前記マゼンタ色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はマゼンタ発色層として、及び前記シアン色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はシアン発色層として機能する。前記イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層に各々含有されるハロゲン化銀乳剤は、相互に異なる波長領域の光（例えば、青色領域、緑色領域及び赤色領域の光）に対して、感光性を有しているのが好ましい。

#### 【 0 0 9 4 】

感光材料は、イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層以外にも、所望により後述する非感光性親水性コロイド層として、アンチハレーション層、中間層及び着色層を有していてもよい。

#### 【 0 0 9 5 】

感光材料は、赤感光性ハロゲン化銀乳剤層に、シアン色素形成カップラーとして、後述する一般式（I A）で表される化合物より選ばれる少なくとも 1 種を含有し、且つ上記現像処理後のシアン濃度変化  $D_c$  が 0. 0 2 以下の写真的特性を示す感光材料である。また、緑感性ハロゲン化銀乳剤層には、マゼンタ色素形成カップラーとして、後述する一般式（M-I）（特に一般式（M-I I））で表され

る化合物より選ばれる少なくとも 1 種を含有することが好適である。

#### 【0 0 9 6】

ここで、シアン濃度変化  $\Delta D_c$  について説明する。富士写真フイルム社製フロンティア 3 3 0 を用いて、後述する本明細書実施例 1 記載の処理機と処理液を用いてキャリブレーションパターンを出力し、その中でシアン X - r i t e 測定値が最も高い部分のパッチを、処理乾燥後 3 分以内に 1 0 回測定し、その平均値を  $D_c (F r)$  とする。このパッチを通風性の高い暗所に  $3 0^{\circ}C$  5 5 % 雰囲気下で 3 ヶ月保存し、 $D_c (F r)$  同様の測定方法でパッチを濃度測定して、 $D_c (3 m)$  を求める。これらの値により、シアン濃度変化  $\Delta D_c$  は、式  $\Delta D_c = D_c (3 m) - D_c (F r)$  により規定される。

#### 【0 0 9 7】

ハロゲン化銀乳剤について説明する。

ハロゲン化銀乳剤の粒子形状は、特に制限はないが、実質的に  $\{1 0 0\}$  面を持つ立方体、1 4 面体の結晶粒子（これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい）、8 面体の結晶粒子、主表面が  $\{1 0 0\}$  面又は  $\{1 1 1\}$  面からなるアスペクト比 2 以上の平板状粒子からなることが好ましい。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。本発明では、立方体あるいは 1 4 面体粒子であることが更に好ましい。

#### 【0 0 9 8】

ハロゲン化銀乳剤は、塩化銀を含有しており、該塩化銀の含有率は 9 0 モル % 以上であることが好ましく、迅速処理性の観点からは、塩化銀含有率は 9 3 モル % 以上がより好ましく、9 5 モル % 以上が更に好ましい。

また、ハロゲン化銀乳剤は、臭化銀及び／又は沃化銀を含有していることが好ましい。臭化銀含有率としては、硬調で潜像安定性に優れることから、0. 1 ~ 7 モル % であることが好ましく、0. 5 ~ 5 モル % であることが更に好ましい。沃化銀含有率としては、高照度露光で高感度かつ硬調であることから 0. 0 2 ~ 1 モル % であることが好ましく、0. 0 5 ~ 0. 5 0 モル % が更に好ましく、0. 0 7 ~ 0. 4 0 モル % が最も好ましい。

また、ハロゲン化銀乳剤は、沃臭塩化銀乳剤であることが好ましく、上記のハ

ロゲン組成の沃臭塩化銀乳剤が更に好ましい。

【0 0 9 9】

ハロゲン化銀乳剤は、臭化銀含有相及び／又は沃化銀含有相を有することが好ましい。ここで、臭化銀あるいは沃化銀含有相とは周囲よりも臭化銀あるいは沃化銀の濃度が高い部位を意味する。臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相とその周囲とのハロゲン組成は連続的に変化してもよく、また急峻に変化してもよい。このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、粒子内のある部分で濃度がほぼ一定の幅をもった層を形成してもよく、広がりをもたない極大点であってもよい。臭化銀含有相の局所的臭化銀含有率は、5モル%以上であることが好ましく、10～80モル%であることが更に好ましく、15～50モル%であることが最も好ましい。沃化銀含有相の局所的沃化銀含有率は、0.3モル%以上であることが好ましく、0.5～8モル%であることが更に好ましく、1～5モル%であることが最も好ましい。また、このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子内に層状に複数個あってもよく、それぞれの臭化銀あるいは沃化銀含有率が異なってもよいが、少なくともいずれか最低1個の含有相、好ましくはそれぞれ最低1個の含有相を有する必要がある。

【0 1 0 0】

ハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子を取り囲むように層状にあることが好ましい。粒子を取り囲むように層状に形成された臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれの相の中で粒子の周回方向に均一な濃度分布を有することがひとつの好ましい態様である。しかし、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相の中は、臭化銀あるいは沃化銀濃度の極大点又は極小点が粒子の周回方向に存在し、濃度分布を有していてもよい。例えば、粒子表面近傍に粒子を取り囲むように層状に臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を有する場合、粒子コーナー又はエッジの臭化銀あるいは沃化銀濃度は、主表面と異なる濃度になる場合がある。また、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相と沃化銀含有相とは別に、粒子の表面の特定部に完全に孤立して存在し、粒子を取り囲んでいない臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相があってもよい。



## 【0 1 0 1】

ハロゲン化銀乳剤が臭化銀含有相を含有する場合、その臭化銀含有相は粒子の内部に臭化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。また、本発明のハロゲン化銀乳剤が沃化銀含有相を含有する場合、その沃化銀含有相は粒子の表面に沃化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。このような臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、より少ない臭化銀あるいは沃化銀含有量で局所濃度を上げる意味から、粒子体積の 3 % 以上 3 0 % 以下の銀量で構成されていることが好ましく、3 % 以上 1 5 % 以下の銀量で構成されていることが更に好ましい。

## 【0 1 0 2】

ハロゲン化銀乳剤は、臭化銀含有相及び沃化銀含有相を両方含むことが好ましい。その場合、臭化銀含有相と沃化銀含有相は粒子の同一個所にあっても、異なる場所にあってもよいが、異なる場所にある方が、粒子形成の制御を容易にする点で好ましい。また、臭化銀含有相に沃化銀を含有していてもよく、逆に沃化銀含有相に臭化銀を含有していてもよい。一般に、高塩化銀粒子形成中に添加する沃化物は臭化物よりも粒子表面にしみだしやすいために沃化銀含有相は粒子表面の近傍に形成されやすい。従って、臭化銀含有相と沃化銀含有相が粒子内の異なる場所にある場合、臭化銀含有相は沃化銀含有相より内側に形成することが好ましい。このような場合、粒子表面近傍の沃化銀含有相よりも更に外側に、別の臭化銀含有相を設けてもよい。

## 【0 1 0 3】

ハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有量あるいは沃化銀含有量は、臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を粒子内部に形成するほど増加してしまい、必要以上に塩化銀含有量を落として迅速処理性を損なってしまう恐れがある。従って、写真作用を御するこれらの機能を粒子内の表面近くに集約するために、臭化銀含有相と沃化銀含有相は隣接していることが好ましい。これらの点から、臭化銀含有相は内側から測って粒子体積の 5 0 % から 1 0 0 % の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の 8 5 % から 1 0 0 % の位置のいずれかに形成することが好ましい。また、臭化銀含有相は粒子体積の 7 0 % から 9 5 % の位置のいずれかに形成

し、沃化銀含有相は粒子体積の 9 0 % から 1 0 0 % の位置のいずれかに形成することが更に好ましい。

#### 【 0 1 0 4 】

ハロゲン化銀乳剤に臭化銀あるいは沃化銀を含有させるための臭化物あるいは沃化物イオンの導入は、臭化物塩あるいは沃化物塩の溶液を単独で添加させるか、或いは銀塩溶液と高塩化物塩溶液の添加と併せて臭化物塩あるいは沃化物塩溶液を添加してもよい。後者の場合は、臭化物塩あるいは沃化物塩溶液と高塩化物塩溶液を別々に、又は臭化物塩あるいは沃化物塩と高塩化物塩の混合溶液として添加してもよい。臭化物塩あるいは沃化物塩は、アルカリ若しくはアルカリ土類臭化物塩あるいは沃化物塩のような溶解性塩の形で添加する。あるいは米国特許第 5, 3 8 9, 5 0 8 号明細書に記載される有機分子から臭化物イオンあるいは沃化物イオンを開裂させることで導入することもできる。また別の臭化物あるいは沃化物イオン源として、微小臭化銀粒子あるいは微小沃化銀粒子を用いることもできる。

#### 【 0 1 0 5 】

臭化物塩あるいは沃化物塩溶液の添加は、粒子形成の一時期に集中して行ってもよく、またある一定期間かけて行ってもよい。高塩化物乳剤への沃化物イオンの導入位置は、高感度で低被りな乳剤を得る上で制限される。沃化物イオンの導入は、乳剤粒子のより内部に行うほど感度の増加が小さい。故に沃化物塩溶液の添加は、粒子体積の 5 0 % より外側が好ましく、より好ましくは 7 0 % より外側から、最も好ましくは 8 5 % より外側から行うのがよい。また沃化物塩溶液の添加は、好ましくは粒子体積の 9 8 % より内側で、最も好ましくは 9 6 % より内側で終了するのがよい。沃化物塩溶液の添加は、粒子表面から少し内側で終了することで、より高感度で低被りな乳剤を得ることができる。

一方、臭化物塩溶液の添加は、粒子体積の 5 0 % より外側が好ましく、より好ましくは 7 0 % より外側から行うのがよい。

#### 【 0 1 0 6 】

ハロゲン化銀乳剤に含まれる全粒子の球相当径の変動係数は、2 0 % 以下であることが好ましく、1 5 % 以下であることがより好ましく、1 0 % 以下であるこ

とが更に好ましい。球相当径の変動係数とは、個々の粒子の球相当径の標準偏差の球相当径の平均に対する百分率で表される。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。ここで、本明細書において粒子の球相当径とは、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径で表される。ハロゲン化銀乳剤は、粒子サイズ分布が単分散な粒子からなることが好ましい。

#### 【0 1 0 7】

ハロゲン化銀乳剤に含まれる粒子の球相当径は、0.6  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、0.5  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、0.4  $\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。なお、ハロゲン化銀粒子の球相当径の下限は、0.05  $\mu\text{m}$ が好ましく、0.1  $\mu\text{m}$ がより好ましい。球相当径0.6  $\mu\text{m}$ の粒子は、辺長約0.48  $\mu\text{m}$ の立方体粒子に相当し、球相当径0.5  $\mu\text{m}$ の粒子は辺長約0.4  $\mu\text{m}$ の立方体粒子に相当し、球相当径0.4  $\mu\text{m}$ の粒子は辺長約0.32  $\mu\text{m}$ の立方体粒子に相当する。

#### 【0 1 0 8】

ハロゲン化銀乳剤は、イリジウムを含有することが好ましい。イリジウムは、イリジウム錯体を形成していることが好ましく、6個のリガンドを有しイリジウムを中心金属とする6配位錯体が、ハロゲン化銀結晶中に均一に取り込ませるために好ましい。本発明で用いられるイリジウムの一つの好ましい態様としては、Cl、Br又はIをリガンドとして有するIrを中心金属とする6配位錯体が好ましく、6個全てのリガンドがCl、Br又はIからなるIrを中心金属とする6配位錯体が更に好ましい。この場合、6配位錯体中にCl、Br又はIが混在していてもよい。Cl、Br又はIをリガンドとして有するIrを中心金属とする6配位錯体は、臭化銀含有相に含まれることが、高照度露光で硬調な階調を得るために特に好ましい。

#### 【0 1 0 9】

6個全てのリガンドがCl、Br又はIからなるIrを中心金属とする6配位錯体の具体例としては、 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ 、 $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ 、 $[\text{IrBr}_6]^{3-}$ および $[\text{IrI}_6]^{3-}$ を挙げるが、これらに限定されない。

## 【0110】

イリジウムの他の好ましい態様としては、ハロゲン及びシアン以外のリガンドを少なくとも1個有するIrを中心金属とする6配位錯体が好ましく、H<sub>2</sub>O、OH、O、OCN、チアゾール又は置換チアゾール、チアジアゾール又は置換チアジアゾールをリガンドとして有するIrを中心金属とする6配位錯体が好ましく、少なくとも1個のH<sub>2</sub>O、OH、O、OCN、チアゾール又は置換チアゾールをリガンドとして有し残りのリガンドがCl、Br又はIからなるIrを中心金属とする6配位錯体が更に好ましい。更に、1個若しくは2個の5-メチルチアゾール、2-クロロ-5フルオロチアジアゾールまたは2-ブロモ-5フルオロチアジアゾールをリガンドとして有し残りのリガンドがCl、Br又はIからなるIrを中心金属とする6配位錯体が最も好ましい。

## 【0111】

少なくとも1個のH<sub>2</sub>O、OH、O、OCN、チアゾール又は置換チアゾールをリガンドとして有し残りのリガンドがCl、Br又はIからなるIrを中心金属とする6配位錯体の具体例としては、[Ir(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>、[Ir(OH)Br<sub>5</sub>]<sup>3-</sup>、[Ir(OCN)Cl<sub>5</sub>]<sup>3-</sup>、[Ir(thiazole)Cl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>、[Ir(5-methylthiazole)Cl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>、[Ir(2-chloro-5-fluorothiadiazole)Cl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>および [Ir(2-bromo-5-fluorothiadiazole)Cl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>を挙げるが、これらに限定されない。

## 【0112】

ハロゲン化銀乳剤は、上記のイリジウム錯体以外に[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>、[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>、[Ru(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>、[Re(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>、[Os(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>等のCNリガンドを有するFe、Ru、ReまたはOsを中心金属とする6配位錯体を含有することが好ましい。本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、更にRu、ReまたはOsを中心金属とするペンタクロロニトロシル錯体、ペンタクロロチオニトロシル錯体や、Cl、Br又はIをリガンドとして有するRhを中心金属とする6配位錯体を含有することが好ましい。これらのリガンドは一部アクア化していてもよい。

## 【0 1 1 3】

以上に挙げた金属錯体は陰イオンであり、陽イオンと塩を形成した時にはその対陽イオンとして水に溶解しやすいものが好ましい。具体的には、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン及びリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオンが好ましい。これらの金属錯体は、水のほかに水と混合し得る適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒に溶かして使うことができる。これらの金属錯体は、種類によって最適量は異なるが、粒子形成中に銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-10}$  モルから  $1 \times 10^{-3}$  モル添加することが好ましく、 $1 \times 10^{-9}$  モルから  $1 \times 10^{-5}$  モル添加することが最も好ましい。

## 【0 1 1 4】

これらの金属錯体は、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加し、粒子形成反応溶液に添加することにより、ハロゲン化銀粒子内に組み込むのが好ましい。また、あらかじめ金属錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成してハロゲン化銀粒子に組み込むことも好ましい。さらにこれらの方法を組み合わせてハロゲン化銀粒子内へ含有させることもできる。

## 【0 1 1 5】

これらの錯体をハロゲン化銀粒子に組み込む場合、粒子内部に均一に存在させることも行われるが、特開平 4 - 2 0 8 9 3 6 号公報、特開平 2 - 1 2 5 2 4 5 号公報、特開平 3 - 1 8 8 4 3 7 号公報に開示されている様に、粒子表面層のみに存在させることも好ましく、粒子内部のみに錯体を存在させ粒子表面には錯体を含有しない層を付加することも好ましい。また、米国特許第 5, 2 5 2, 4 5 1 号明細書及び同第 5, 2 5 6, 5 3 0 号明細書に開示されているように、錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成して粒子表面相を改質することも好ましい。さらに、これらの方法を組み合わせて用いることもでき、複数種の錯体を 1 つのハロゲン化銀粒子内に組み込んでもよい。上記の錯体を含有させる位置のハロゲン組成には特に制限はないが、6 個全てのリガンドが C l、B r 又は I から



なる Ir を中心金属とする 6 配位錯体は、臭化銀濃度極大部に含有させることが好ましい。

#### 【0116】

ハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感を施される。化学増感法については、不安定硫黄化合物の添加に代表される硫黄増感、金増感に代表される貴金属増感、あるいは還元増感等を単独若しくは併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭 62-215272 号公報の第 18 頁右下欄から第 22 頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。このうち、特に、金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を更に小さくすることができるからである。

#### 【0117】

金増感を施すには、種々の無機金化合物や無機配位子を有する金 (I) 錯体及び有機配位子を有する金 (I) 化合物を利用することができる。無機金化合物としては、例えば塩化金酸もしくはその塩、無機配位子を有する金 (I) 錯体としては、例えばジチオシアン酸金 (I) カリウム等のジチオシアン酸金化合物やジチオ硫酸金 (I) 3 ナトリウム等のジチオ硫酸金化合物等の化合物を用いることができる。

#### 【0118】

有機配位子 (有機化合物) を有する金 (I) 化合物としては、特開平 4-267249 号に記載のビス金 (I) メソイオン複素環類、例えばビス (1, 4, 5-トリメチルー 1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオラート) オーレート (I) テトラフルオロボレート、特開平 11-218870 号に記載の有機メルカプト金 (I) 錯体、例えばカリウム ビス (1-[3-(2-スルホナートベンズアミド) フェニル]-5-メルカプトテトラゾールカリウム塩) オーレート (I) 5 水和物、特開平 4-268550 号に記載の窒素化合物アニオンが配位した金 (I) 化合物、例えば、ビス (1-メチルヒダントイナート) 金 (I) ナトリウム塩四水和物、を用いることができる。これらの有機配位子を有する金 (I) 化合物は、あらかじめ合成して単離したものを使用する他に、有機配位子と Au



化合物（例えば塩化金酸やその塩）とを混合することにより、発生させて単離することなく、乳剤に添加することができる。更には、乳剤に有機配位子と Au 化合物（例えば塩化金酸やその塩）とを別々に添加し、乳剤中で有機配位子を有する金（I）化合物を発生させてもよい。

#### 【0119】

また、米国特許第 3、503、749 号に記載されている金（I）チオレート化合物、特開平 8-69074 号、特開平 8-69075 号、特開平 9-269554 号に記載の金化合物、米国特許第 5620841 号、同 5912112 号、同 5620841 号、同 5939245 号、同 5912111 号に記載の化合物も用いることができる。これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀 1 モルあたり  $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$  モル、好ましくは  $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$  モルである。

#### 【0120】

また、コロイド状硫化金を用いることも可能であり、その製造方法はリサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure, 37154）、ソリッドステートイオニクス（Solid State Ionics）第 79 巻、60～66 頁、1995 年刊、Compt. Rend. Hebt. Seances Acad. Sci. Sect. B 第 263 巻、1328 頁、1966 年刊等に記載されている。硫化金コロイドの添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀 1 モルあたり金原子として  $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$  モル、好ましくは  $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$  モルである。

#### 【0121】

金増感と併せてカルコゲン増感も同一の分子で行うことが可能であり、AuCh-を放出可能な分子を用いることができる。ここで Au は Au（I）を表し、Ch は、硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表す。AuCh-を放出可能な分とは、例えば、AuCh-L で表される金化合物が挙げられる。ここで、L は AuCh と結合して分子を構成する原子団を表す。また、Au に対して、Ch-L とともに更にもう一つ以上の配位子が配位してもよい。具体的な化合物の例としては、チオ糖の Au（I）塩（ $\alpha$  金チオグルコース等の金チオグルコース、金パ

ーアセチルチオグルコース、金チオマンノース、金チオガラクトース、金チオアラビノース等）、セレノ糖のAu（I）塩（金パーアセチルセレノグルコース、金パーアセチルセレノマンノース等）、テルロ糖のAu（I）塩、等である。ここでチオ糖、セレノ糖、テルロ糖とは、糖のアノマー位水酸基がそれぞれSH基、SeH基、TeH基に置き換わった化合物を表す。これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $3 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-4}$ モルである。

#### 【0 1 2 2】

ハロゲン化銀乳剤には、上記の金増感と他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。特に、硫黄増感、セレン増感と組み合わせることが好ましい。

#### 【0 1 2 3】

ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は、特開昭62-215272号公報の第39頁～第72頁に記載のものが好ましく用いられる。更にEP0447647号に記載された5-アリールアミノ-1, 2, 3, 4-チアトリアゾール化合物（該アリール残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ）も好ましく用いられる。

#### 【0 1 2 4】

ハロゲン化銀乳剤には、その保存性を高めるため、特開平11-109576号公報に記載のヒドロキサム酸誘導体、特開平11-327094号公報に記載のカルボニル基に隣接して、両端がアミノ基若しくはヒドロキシル基が置換した二重結合を有す環状ケトン類（特に一般式（S1）で表されるもので、段落番号0036～0071は本願の明細書に取り込むことができる。）、特開平11-143011号公報に記載のスルホ置換のカテコールやヒドロキノン類（例えば、4, 5-ジヒドロキシ-1, 3-ベンゼンジスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジスルホン酸、3, 4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 3-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシベンゼン

スルホン酸、3, 4, 5-トリヒドロキシベンゼンスルホン酸及びこれらの塩など)、米国特許第5, 556, 741号明細書の一般式(A)で表されるヒドロキシルアミン類(米国特許第5, 556, 741号明細書の第4欄の第56行~第11欄の第22行の記載は本願においても好ましく適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる)、特開平11-102045号公報の一般式(I)~(III)で表される水溶性還元剤は、本発明においても好ましく使用される。

#### 【0125】

ハロゲン化銀乳剤には、所望の光波長域に感光性を示す、いわゆる分光感度を付与する目的で、分光増感色素を含有させることができる。青、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては、例えば、F. M. Harmer 著 Heterocyclic compounds-Cyanine dyes and related compounds (John Wiley & sons [New York, London] 社刊1964年)に記載されているものを挙げるることができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、前出の特開昭62-215272号公報の第22頁右上欄~第38頁に記載のものが好ましく用いられる。また、特に塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平3-123340号公報に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から非常に好ましい。

#### 【0126】

これらの分光増感色素の添加量は場合に応じて広範囲にわたり、ハロゲン化銀1モル当り、 $0.5 \times 10^{-6}$ モル~ $1.0 \times 10^{-2}$ モルの範囲が好ましい。更に好ましくは、 $1.0 \times 10^{-6}$ モル~ $5.0 \times 10^{-3}$ モルの範囲である。

#### 【0127】

以下、感光材料についてさらに詳細に説明する。

感光材料における写真構成層中の総塗布銀量は、 $0.46 \text{ g/m}^2$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.25 \text{ g/m}^2$ 以上 $0.46 \text{ g/m}^2$ 以下である。更に好ましくは $0.25 \text{ g/m}^2$ 以上 $0.45 \text{ g/m}^2$ 以下である。更には $0.25 \text{ g/m}^2$ 以上 $0.40 \text{ g/m}^2$ 以下が好ましい。

#### 【0128】

感光材料には親水性バインダーとしてゼラチンを用いるが、必要に応じて他のゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、ゼラチン以外の蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体のごとき合成親水性高分子物質等の親水性コロイドもゼラチンと併せて用いることができる。本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感光材料に用いられるゼラチンは、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチンのいずれでもよく、また牛骨、牛皮、豚皮などのいずれを原料として製造されたゼラチンでもよいが、好ましくは牛骨、豚皮を原料とした石灰処理ゼラチンである。

#### 【 0 1 2 9 】

感光材料における写真構成層中のゼラチン総塗設量は、即ち支持体よりハロゲン化銀乳剤層を塗設した側にある支持体から最も離れた親水性コロイド層までの感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層中に含有される親水性バインダーの総量は、 $4.0 \text{ g/m}^2$ 以上 $7.0 \text{ g/m}^2$ 以下が好ましく、より好ましくは $4.5 \text{ g/m}^2$ 以上 $6.5 \text{ g/m}^2$ 以下、最も好ましくは $5.0 \text{ g/m}^2$ 以上 $6.0 \text{ g/m}^2$ 以下である。親水性バインダー量が上記範囲よりも多いと発色現像処理の迅速性を損なう、ブリックス褪色の悪化、リンス工程（水洗及び／又は安定化工程）の迅速処理性を損なう、などにより本発明の効果が低下することがある。また、親水性バインダー量が上記範囲よりも少ない場合には圧力かぶり筋など膜強度の不足に伴う弊害を来しやすいので好ましくない。

#### 【 0 1 3 0 】

感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許 E P 0 3 3 7 4 9 0 A 2 号明細書の第 2 7 ～ 7 6 頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール染料、シアニン染料）を添加することが好ましい。さらに、欧州特許 E P 0 8 1 9 9 7 7 号明細書に記載の染料も本発明に好ましく添加される。これらの水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性を悪化するものもある。色分離を悪化させないで使用できる染料としては、特開平 5 - 1 2 7 3 2 4 号、同 5 - 1 2 7 3 2 5 号、同 5 - 2 1 6 1 8 5 号に記載された水溶性染料が好ましい。

## 【 0 1 3 1 】

感光材料には、水溶性染料の代わり、あるいは水溶性染料と併用しての処理で脱色可能な着色層が用いられる。用いられる処理で脱色可能な着色層は、乳剤層に直かに接してもよく、ゼラチンやハイドロキノンなどの処理混色防止剤を含む中間層を介して接するように配置されていてもよい。この着色層は、着色された色と同種の原色に発色する乳剤層の下層（支持体側）に設置されることが好ましい。各原色毎に対応する着色層を全て個々に設置すること、このうちに一部のみを任意に選んで設置することも可能である。また複数の原色域に対応する着色を行った着色層を設置することも可能である。着色層の光学反射濃度は、露光に使用する波長域（通常のプリンター露光においては 4 0 0 n m ~ 7 0 0 n m の可視光領域、走査露光の場合には使用する走査露光光源の波長）において最も光学濃度の高い波長における光学濃度値が 0 . 2 以上 3 . 0 以下であることが好ましい。さらに好ましくは 0 . 5 以上 2 . 5 以下、特に 0 . 8 以上 2 . 0 以下が好ましい。

## 【 0 1 3 2 】

着色層を形成するためには、従来公知の方法が適用できる。例えば、特開平 2 - 2 8 2 2 4 4 号 3 頁右上欄から 8 頁に記載された染料や、特開平 3 - 7 9 3 1 号 3 頁右上欄から 1 1 頁左下欄に記載された染料のように固体微粒子分散体の状態で親水性コロイド層に含有させる方法、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法、色素をハロゲン化銀等の微粒子に吸着させて層中に固定する方法、特開平 1 - 2 3 9 5 4 4 号に記載されているようなコロイド銀を使用する方法などである。色素の微粉末を固体状で分散する方法としては、たとえば、少なくとも p H 6 以下では実質的に水不溶性であるが、少なくとも p H 8 以上では実質的に水溶性である微粉末染料を含有させる方法が特開平 2 - 3 0 8 2 4 4 号の第 4 ~ 1 3 頁に記載されている。また、例えば、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法としては、特開平 2 - 8 4 6 3 7 号の第 1 8 ~ 2 6 頁に記載されている。光吸収剤としてのコロイド銀の調製法については米国特許第 2 , 6 8 8 , 6 0 1 号、同 3 , 4 5 9 , 5 6 3 号に示されている。これらの方法のなかで微粉末染料を含有させる方法、コロイド銀を使用する方法などが好ましい。



## 【 0 1 3 3 】

感光材料は、イエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層及びシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも 1 層ずつ有してなることが好ましく、一般には、これらのハロゲン化銀乳剤層は支持体から近い順にイエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色性ハロゲン化銀乳剤層である。

## 【 0 1 3 4 】

しかしながら、これとは異なった層構成を取っても構わない。

感光材料において、青感光性ハロゲン化銀乳剤層中に含まれるハロゲン化銀乳剤は、ネガのイエローマスクや露光時の光源であるハロゲンの分光特性上、緑感光性ハロゲン化銀乳剤や赤感光性ハロゲン化銀乳剤に対して相対的に高感度であることが好ましい。そのため、青感光性乳剤の粒子辺長が、他層の粒子辺長と比較して大きいことが好ましい。更に、一般に知られているイエローカプラー発色色素のモル吸光係数は、マゼンタカプラー発色色素やシアンカプラー発色色素と比較して低く、イエローカプラー塗設量増加に伴い青感光性乳剤塗設量も増加する傾向にある。このため、イエロー発色青感光性ハロゲン化銀乳剤層は、引っ掻き等、感光材料表面からの圧力に対する耐性を考慮すると他層と比較して不利であり、支持体に近い側に位置することが好ましい。

## 【 0 1 3 5 】

即ち、イエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層は支持体上のいずれの位置に配置されてもかまわないが、該ハロゲン化銀乳剤層にハロゲン化銀平板粒子を含有する場合は、マゼンタカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層又はシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層よりも支持体から離れた位置に塗設されていることが好ましい。また、発色現像促進、脱銀促進、増感色素による残色の低減の観点からは、イエローカプラー含有青感性ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層より、支持体から最も離れた位置に塗設されていることが好ましい。更に、B l i x 退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層の中央の層が好ましく、光退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は最下層が好ましい。また、イ



イエロー、マゼンタ及びシアンのそれぞれの発色性層は2層又は3層からなってもよい。

#### 【0 1 3 6】

感光材料に適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材（添加剤など）及び写真構成層（層配置など）、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、特開昭62-215272号、特開平2-33144号、欧州特許EP0,355,660A2号に記載されているもの、特に欧州特許EP0,355,660A2号に記載されているものが好ましく用いられる。更には、特開平5-34889号、同4-359249号、同4-313753号、同4-270344号、同5-66527号、同4-34548号、同4-145433号、同2-854号、同1-158431号、同2-90145号、同3-194539号、同2-93641号、欧州特許公開第0520457A2号等に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料やその処理方法も好ましい。

#### 【0 1 3 7】

特に、本発明においては、前記の反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤又はカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカプラー及びその乳化分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色防止剤）、染料（着色層）、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜pHなどについては、下記表に示す特許の各箇所に記載のものが特に好ましく適用できる。

#### 【0 1 3 8】

【表 1】

要素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
反射型支持体	第7欄12行目～ 12欄19行目	第35欄43行目～ 44欄1行目	第5欄40行目～ 9欄26行目
ハロゲン化銀乳剤	第72欄29行目～ 74欄18行目	第44欄36行目～ 46欄29行目	第77欄48行目～ 80欄28行目
異種金属イオン種	第74欄19行目～ 同欄44行目	第46欄30行目～ 47欄5行目	第80欄29行目～ 81欄6行目
保存安定剤または カブリ防止剤	第75欄9行目～ 同欄18行目	第47欄20行目～ 同欄29行目	第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にメルカプトヘテロ環 化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第74欄45行目～ 75欄6行目	第47欄7行目～ 同欄17行目	第81欄9行目～ 同欄17行目
分光増感法 (分光増感剤)	第75欄19行目～ 76欄45行目	第47欄30行目～ 49欄6行目	第81欄21行目～ 82欄48行目
シアンカプラー	第12欄20行目～ 39欄49行目	第62欄50行目～ 第63欄16行目	第88欄49行目～ 89欄16行目
イエローカプラー	第87欄40行目～ 88欄3行目	第63欄17行目～ 同欄30行目	第89欄17行目～ 同欄30行目
マゼンタカプラー	第88欄4行目～ 同欄18行目	第63欄3行目～ 64欄11行目	第31欄34行目～ 77欄44行目と 第88欄32行目～ 同欄46行目
カプラーの 乳化分散法	第71欄3行目～ 72欄11行目	第61欄36行目～ 同欄49行目	第87欄35行目～ 同欄48行目
色像保存性改良剤 (ステイン防止剤)	第39欄50行目～ 70欄9行目	第61欄50行目～ 62欄40行目	第87欄49行目～ 88欄48行目
褪色防止剤	第70欄10行目～ 71欄2行目		
染料(着色剤)	第77欄42行目～ 78欄41行目	第7欄14行目～ 19欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目	第9欄27行目～ 18欄10行目
ゼラチン種	第78欄42行目～ 同欄48行目	第51欄15行目～ 同欄20行目	第83欄13行目～ 同欄19行目
感材の層構成	第39欄11行目～ 同欄26行目	第44欄2行目～ 同欄35行目	第31欄38行目～ 32欄33行目
感材の被膜pH	第72欄12行目～ 同欄28行目		
走査露光	第76欄6行目～ 77欄41行目	第49欄7行目～ 50欄2行目	第82欄49行目～ 83欄12行目
現像液中の保恒剤	第88欄19行目～ 89欄22行目		

【0139】

感光材料には、色素形成カプラーは（本明細書中、カプラーともいう）、写真

的有用物質、その他高沸点有機溶媒に加え、ともに乳化分散し、分散物として感光材料に組み込む。この液を親水性コロイド中、好ましくはゼラチン水溶液中に、界面活性剤の分散剤と共に超音波、コロイドミル、ホモジナイザー、マントンゴーリン、高速ディゾルバー等の公知の装置により微粒子状に乳化分散し、分散物を得る。

高沸点有機溶媒は、特に制限するものではなく、通常のもので用いられ、例えば米国特許第 2, 3 2 2, 0 2 7 号、特開平 7 - 1 5 2 1 2 9 号に記載のものが挙げられる。

また、高沸点有機溶媒と共に補助溶媒を用いることができる。補助溶媒の例としては、酢酸エチル、酢酸ブチル等の低級アルコールのアセテート、プロピオン酸エチル、2 級ブチルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、s-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、メチルカルビトールアセテートやシクロヘキサノン等が挙げられる。

#### 【 0 1 4 0 】

更には必要に応じ、水と完全に混和する有機溶媒、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、アセトン、テトラヒドロフランやジメチルホルムアミド等を一部併用する事が出来る。またこれらの有機溶媒は 2 種以上を組み合わせることもできる。

また、乳化分散物状態での保存時の経時安定性改良、乳剤と混合した塗布用最終組成物での写真性能変化抑制・経時安定性改良等の観点から必要に応じて乳化分散物から、減圧蒸留、ヌードル水洗あるいは限外ろ過などの方法により補助溶媒の全て又は一部を除去することができる。

この様にして得られる親油性微粒子分散物の平均粒子サイズは、0. 0 4 ~ 0. 5 0  $\mu$  m が好ましく、更に好ましくは 0. 0 5 ~ 0. 3 0  $\mu$  m であり、最も好ましくは 0. 0 8 ~ 0. 2 0  $\mu$  m である。平均粒子サイズは、コールターサブミクロン粒子アナライザー model N 4 (コールターエレクトロニクス社) 等を用いて測定できる。

#### 【 0 1 4 1 】

高沸点有機溶媒を用いる水中油滴分散方法において、全使用シアンカプラー質

量に対する高沸点有機溶媒の質量は任意にとり得るが、好ましくは 0. 1 以上 1 0. 0 以下であり、更に好ましくは 0. 3 以上 7. 0 以下、最も好ましくは 0. 5 以上 5. 0 以下である。また、高沸点有機溶媒を全く使用しないで用いることも可能である。

#### 【 0 1 4 2 】

また、白地の色味調節のために本発明に用いられる乳化物中に色味付け顔料を共乳化してもよく、本発明の感光材料に使用するカップラー等の写真用有用化合物を溶解する有機溶媒中に共存させ、共乳化して乳化物として調製してもよい。

#### 【 0 1 4 3 】

感光材料に用いられるシアン、マゼンタ及びイエローカップラーとしては、その他、特開昭 6 2 - 2 1 5 2 7 2 号の第 9 1 頁右上欄 4 行目～ 1 2 1 頁左上欄 6 行目、特開平 2 - 3 3 1 4 4 号の第 3 頁右上欄 1 4 行目～ 1 8 頁左上欄末行目と第 3 0 頁右上欄 6 行目～ 3 5 頁右下欄 1 1 行目や E P 0 3 5 5, 6 6 0 A 2 号の第 4 頁 1 5 行目～ 2 7 行目、5 頁 3 0 行目～ 2 8 頁末行目、4 5 頁 2 9 行目～ 3 1 行目、4 7 頁 2 3 行目～ 6 3 頁 5 0 行目に記載のカップラーも有用である。

また、本発明は W O - 9 8 / 3 3 7 6 0 号の一般式 ( I I ) 及び ( I I I ) 、特開平 1 0 - 2 2 1 8 2 5 号の一般式 ( D ) で表される化合物を添加してもよく、好ましい。

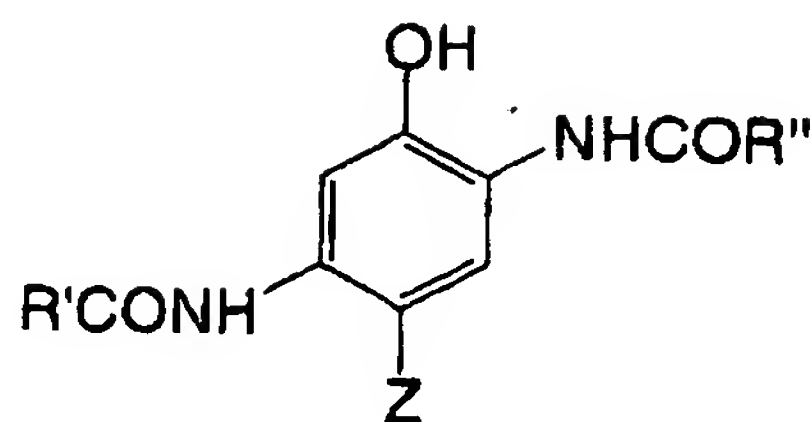
#### 【 0 1 4 4 】

シアン色素形成カップラー（単に、「シアンカップラー」という場合も有る）として、感光材料には下記一般式 ( I A ) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種が含有するが、他のシアンカップラーを併用してもよい。下記一般式 ( I A ) で表される化合物について説明する。

#### 【 0 1 4 5 】

【化9】

一般式 (I A)



【0146】

一般式 (I A) 中、R' および R'' は各々独立に置換基を表し、Z は水素原子、または芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。

【0147】

ここで、特に断らない限り、以下の「アルキル」という用語は、不飽和または飽和で直鎖または分岐鎖のアルキル基（アルケニルおよびアラルキルを含む）を指し、3～8個の炭素原子を有する環式アルキル基（シクロアルケニルを含む）を含み、「アリール」という用語は、具体的には、縮合アリールを含む。

【0148】

一般式 (I A) 中、R' および R'' は、未置換であるかまたは置換されているアルキル基、アリール基、アミノ基、もしくはアルコキシ基、あるいは窒素、酸素、および硫黄から選ばれる1種以上のヘテロ原子を含有している5～10員の複素環（この環は未置換であるか、または置換されている）から独立に選ばれるのが好ましい。

【0149】

一般式 (I A) 中、R' および R'' または R'' がアミノまたはアルコキシ基である場合、それらは、例えば、ハロゲン、アリールオキシ、またはアルキルもしくはアリールスルホニル基で置換されていてもよい。しかしながら、好適には、R' および R'' は、未置換であるかまたは置換されているアルキルもしくはアリール基、あるいはピリジル、モルホリノ、イミダゾリル、またはピリダゾリル基などの5～10員の複素環から独立に選ばれる。

## 【0 1 5 0】

一般式 (I A) 中、R' は、例えば、ハロゲン、アルキル、アリアルオキシ、またはアルキルーもしくはアリールースルホニル基（さらに置換されていてもよい）で置換されているアルキル基であるのがより好ましい。R'' がアルキル基である場合、それも同様に置換されていてもよい。

## 【0 1 5 1】

しかしながら、R'' は、好ましくは、未置換アリアルであるか、あるいは、例えばシアノ、クロロ、フルオロ、ブロモ、ヨード、アルキルーもしくはアリールーカルボニル、アルキルーもしくはアリールーオキシカルボニル、アシルオキシ、カルボンアミド (c a r b o n a m i d o)、アルキルーもしくはアリールーカルボンアミド、アルキルーもしくはアリールーオキシカルボンアミド、アルキルーもしくはアリールースルホニル、アルキルーもしくはアリールースルホニルオキシ、アルキルーもしくはアリールーオキシスルホニル、アルキルーもしくはアリールースルホキシド、アルキルーもしくはアリールースルファモイル、アルキルーもしくはアリールースルファモイルアミノ、アルキルーもしくはアリールースルホンアミド、アリアル、アルキル、アルコキシ、アリアルオキシ、ニトロ、アルキルーもしくはアリールーウレイド、またはアルキルーもしくはアリールーカルバモイル基（いずれもさらに置換されていてもよい）で置換されているアリアル基である。好ましい置換基は、ハロゲン、シアノ、アルコキシカルボニル、アルキルスルファモイル、スルホンアミド、アルキルースルホンアミド、アルキルスルホニル、カルバモイル、アルキルカルバモイル、またはアルキルカルボンアミドである。R' がアリアルまたは複素環である場合、それも同様に置換されていてもよい。

## 【0 1 5 2】

好適には、R'' は 4-クロロフェニル、3, 4-ジクロロフェニル、3, 4-ジフルオロフェニル、4-シアノフェニル、3-クロロ-4-シアノフェニル、ペンタフルオロフェニル、または 3-もしくは 4-スルホンアミドフェニル基である。

## 【0 1 5 3】



一般式 (I A) 中、Z は水素原子、または芳香族第一級アミンカラー現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。Z としては、好ましくは水素、クロロ、フルオロ、置換アリールオキシまたはメルカプトテトラゾール、より好ましくは水素またはクロロであってもよい。

#### 【0 1 5 4】

Z によって、カプラーの化学当量、すなわち 2 当量カプラーであるか、または 4 当量カプラーであるかが決定し、また Z の種類によって、カプラーの反応性を変更することができる。このような基は、カプラーからの放出後に、例えば色素形成、色素色相調整、現像促進または現像抑制、漂白促進または漂白抑制、電子移動容易化、および色補正などの機能を果たすことによって、写真記録材料におけるカプラーが塗布される層、または他の層に好都合な影響を及ぼすことができる。

#### 【0 1 5 5】

このようなカップリング離脱基の代表的な部類には、例えば、ハロゲン、アルコキシ、アリールオキシ、ヘテロシクリルオキシ、スルホニルオキシ、アシルオキシ、アシル、ヘテロシクリル、スルホンアミド、ヘテロシクリルチオ、ベンゾーチアゾリル、ホスホニルオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、およびアリールアゾが含まれる。これらのカップリング離脱基は、例えば、米国特許第 2, 4 5 5, 1 6 9 号、同 3, 2 2 7, 5 5 1 号、同 3, 4 3 2, 5 2 1 号、同 3, 4 6 7, 5 6 3 号、同 3, 6 1 7, 2 9 1 号、同 3, 8 8 0, 6 6 1 号、同 4, 0 5 2, 2 1 2 号、および同 4, 1 3 4, 7 6 6 号の各明細書；並びに英国特許第 1, 4 6 6, 7 2 8 号、同 1, 5 3 1, 9 2 7 号、同 1, 5 3 3, 0 3 9 号の各明細書、および英国特許出願公開明細書第 2, 0 6 6, 7 5 5 A 号、および同 2, 0 1 7, 7 0 4 A 号（これらの開示は引用により本明細書中に取り入れられる）に記載されている。ハロゲン、アルコキシ基、およびアリールオキシ基がもっとも好適である。

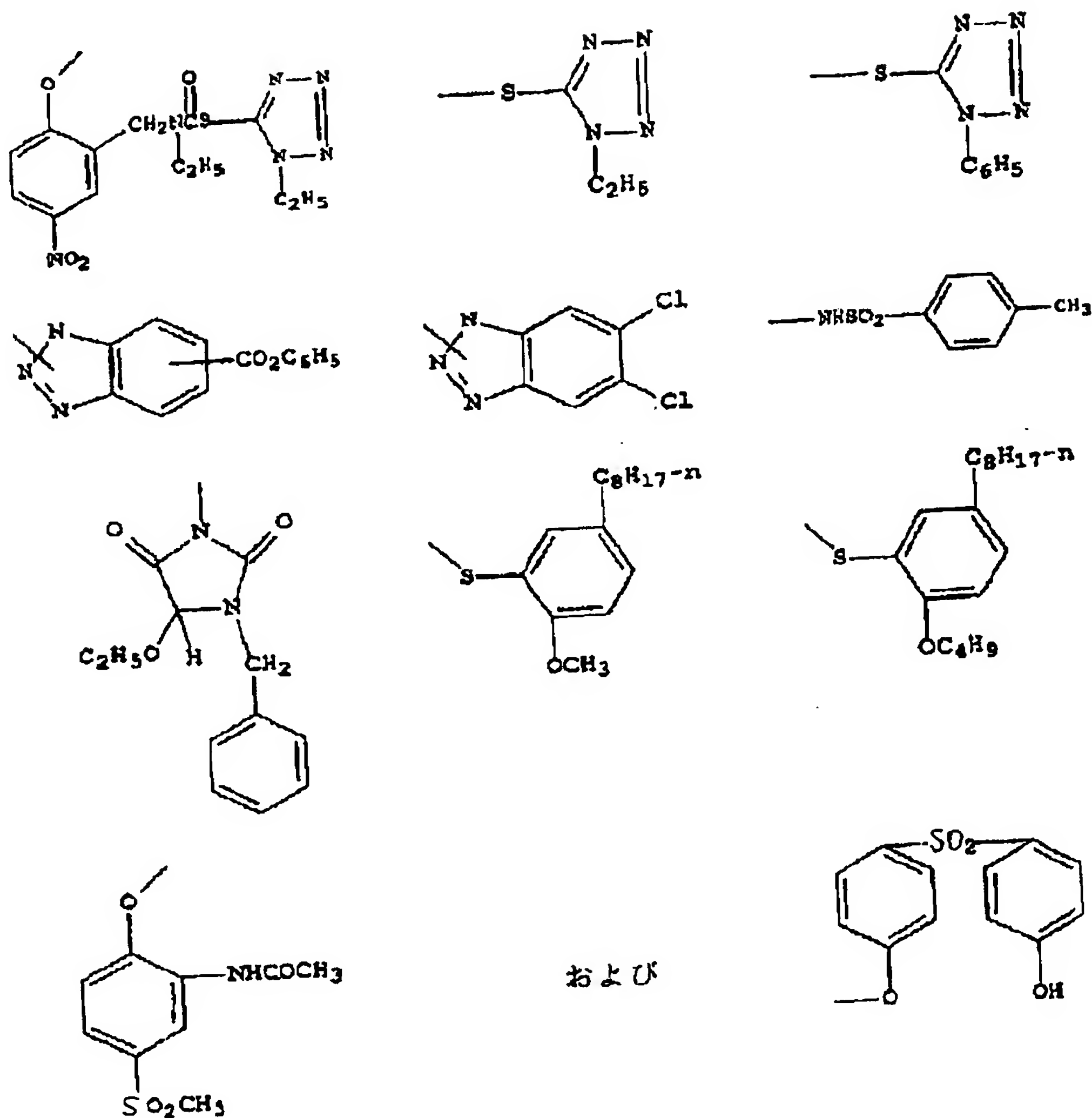
#### 【0 1 5 6】

好適なカップリング離脱基の例は以下の通りである。 $-Cl$ 、 $-F$ 、 $-Br$ 、 $-SCN$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_6H_5$ 、 $-OCH_2C(=O)NHCH_2CH_2OH$ 、

$-\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、

【0157】

【化10】



【0158】

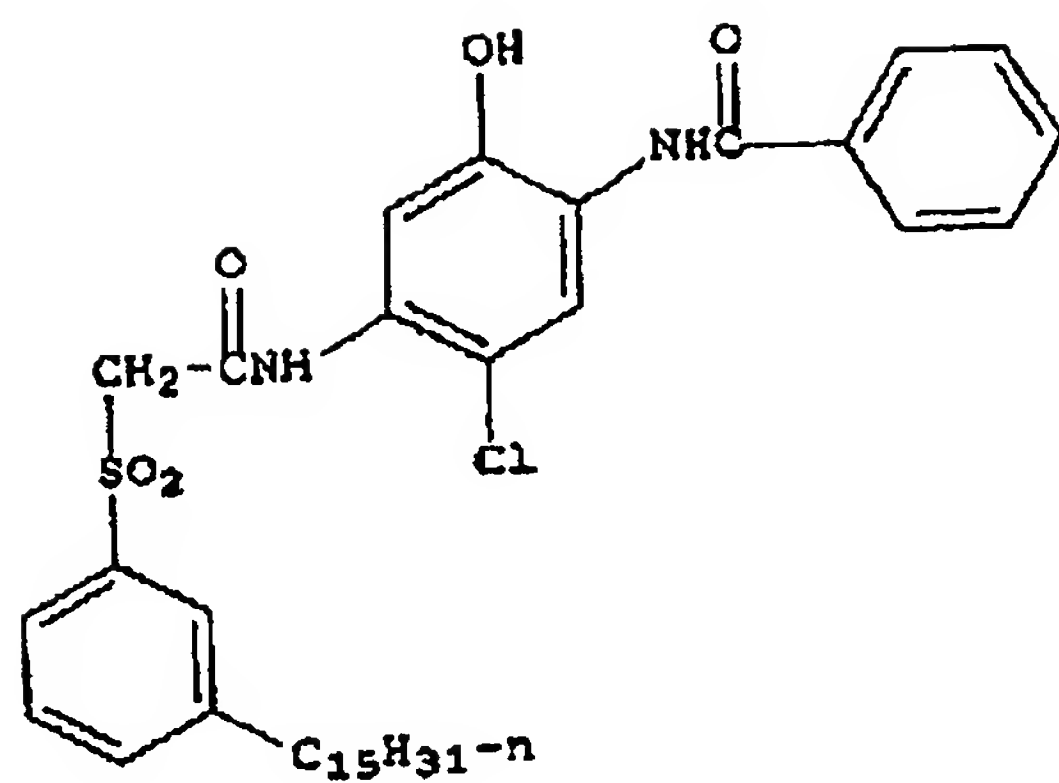
概して、カップリング離脱基は、塩素原子、水素、または *p*-メトキシフェノキシ基である。

【0159】

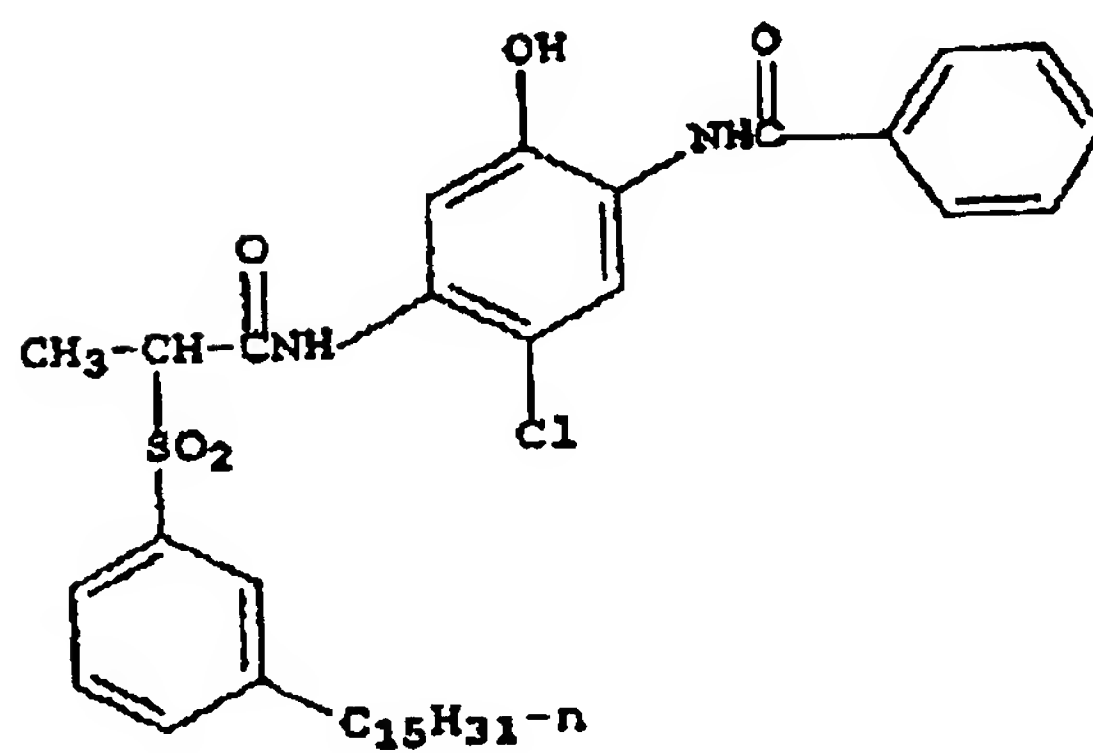
以下に一般式 (I A) で表される化合物の具体例を示すが、これによって本発明が限定されるものではない。

【0160】

【化 1 1】



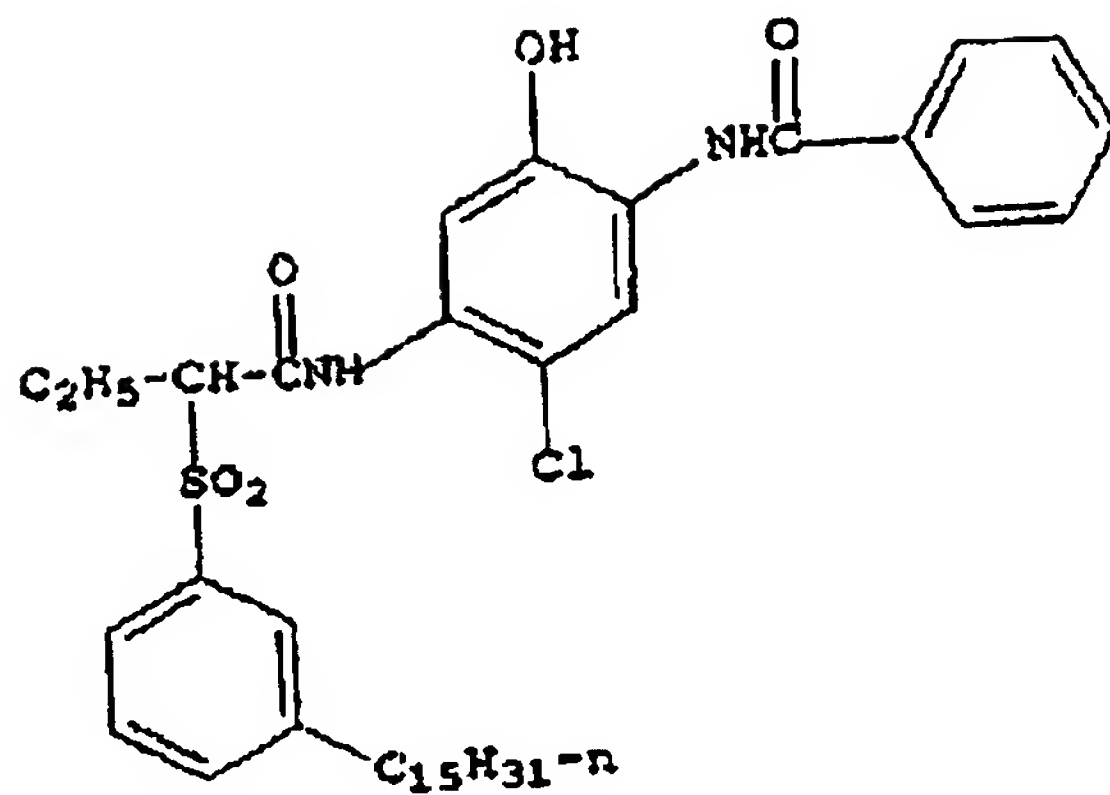
IC-1



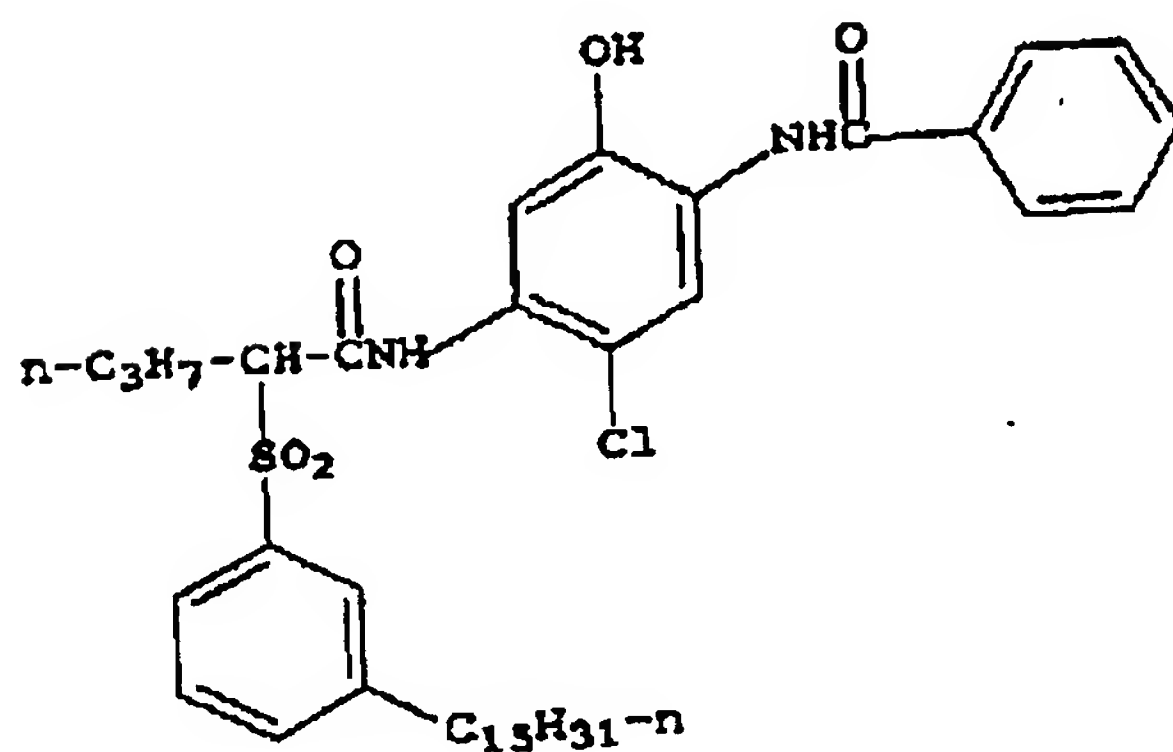
IC-2

【0161】

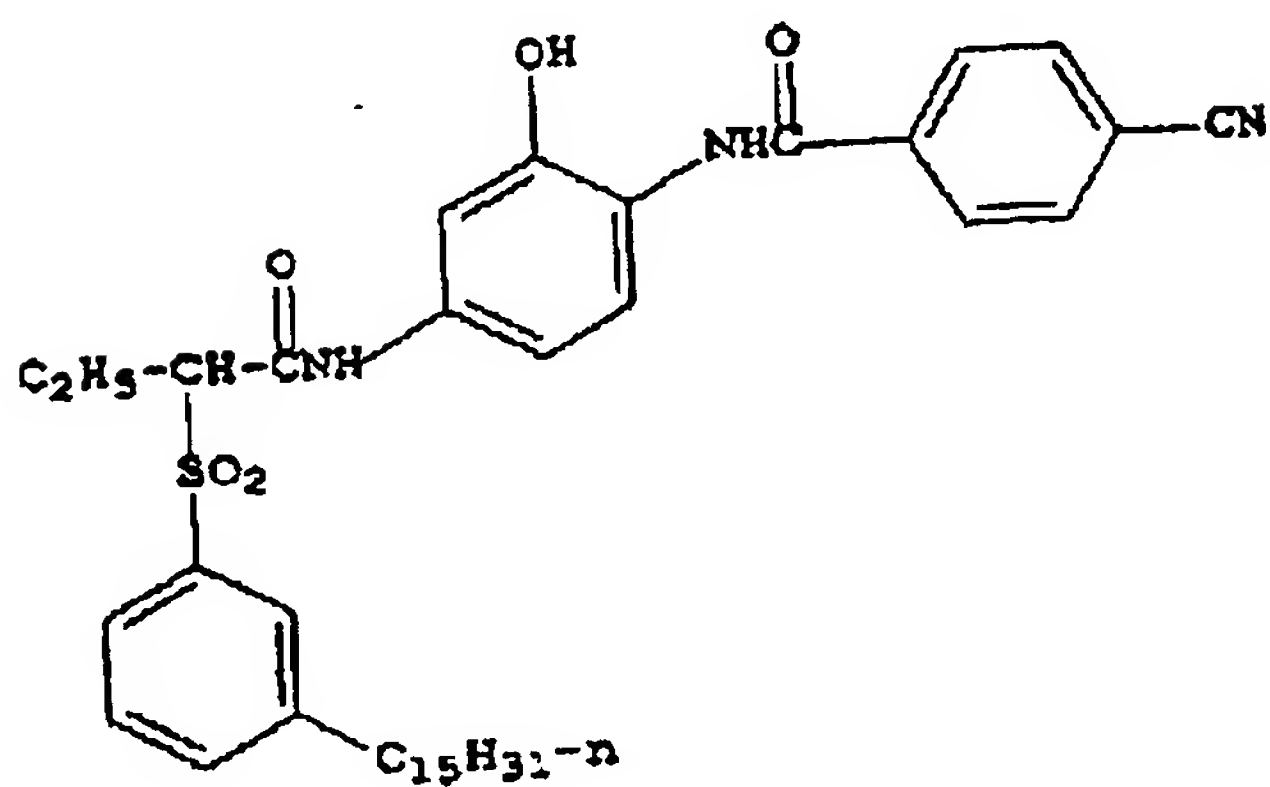
【化 1 2】



IC-3



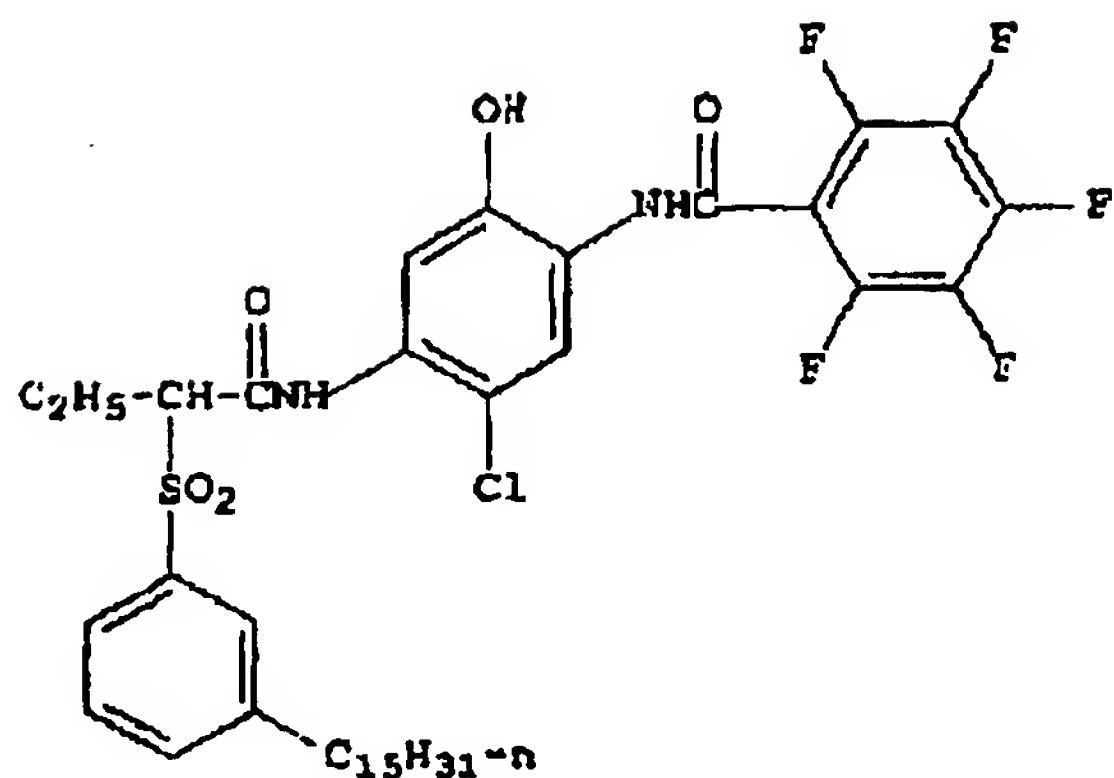
IC-4



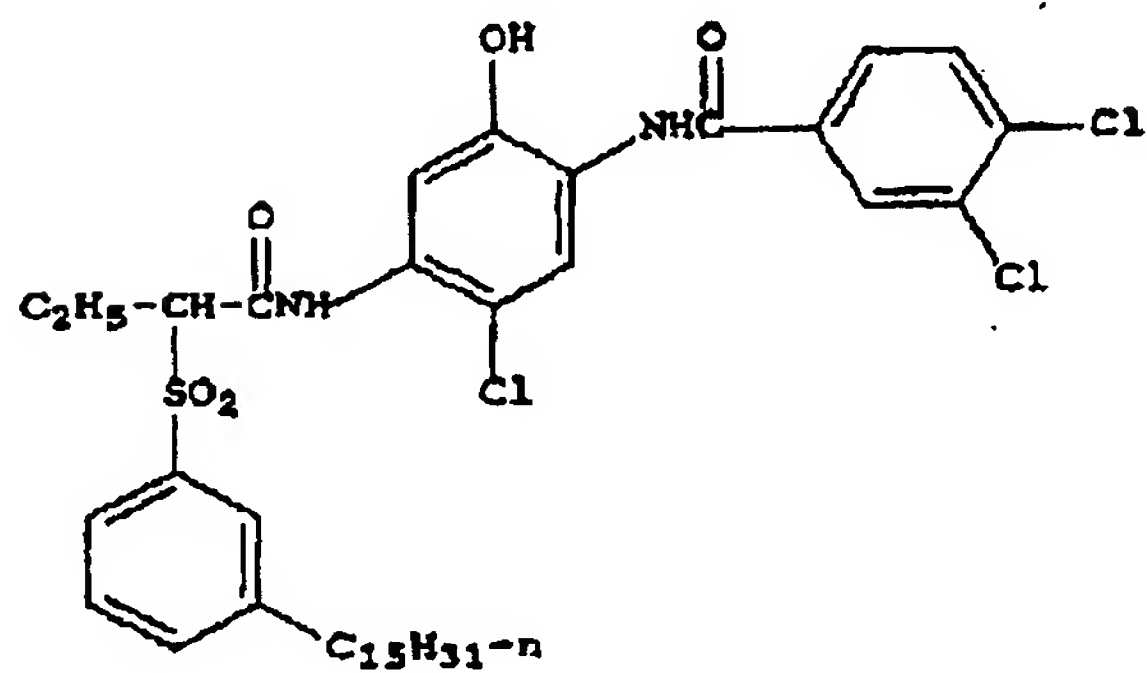
IC-5

【 0 1 6 2 】

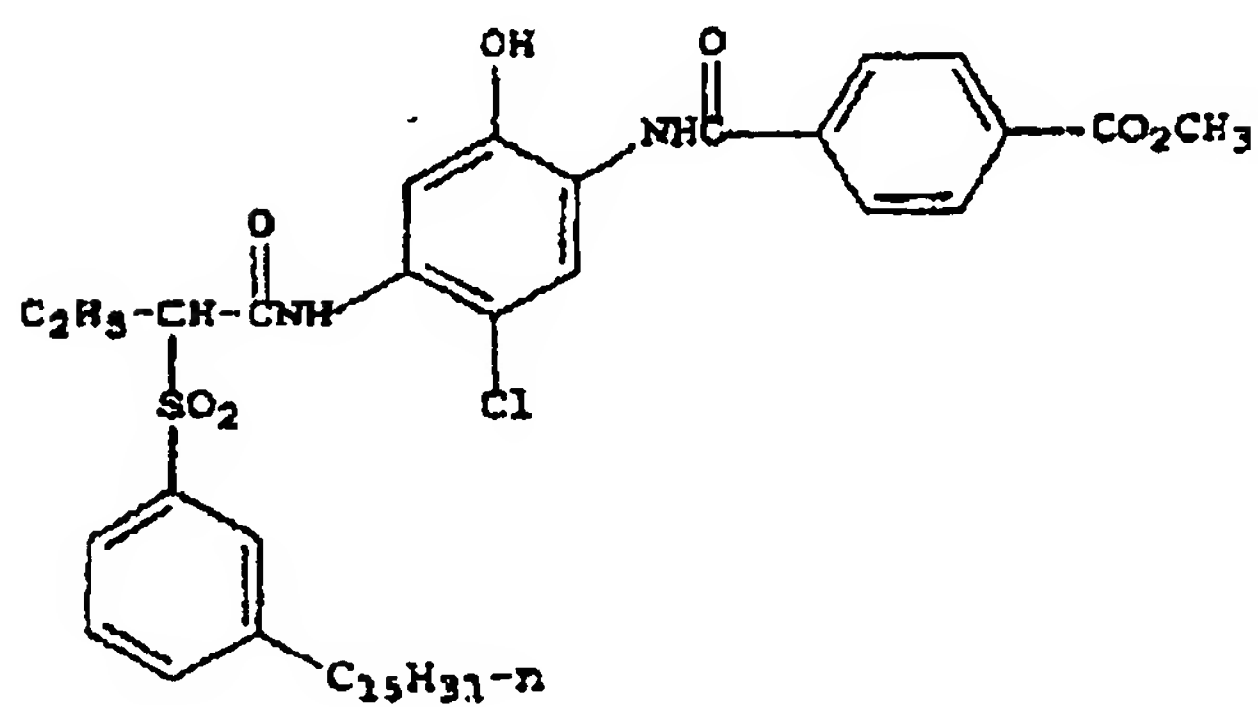
【化 13】



IC-6



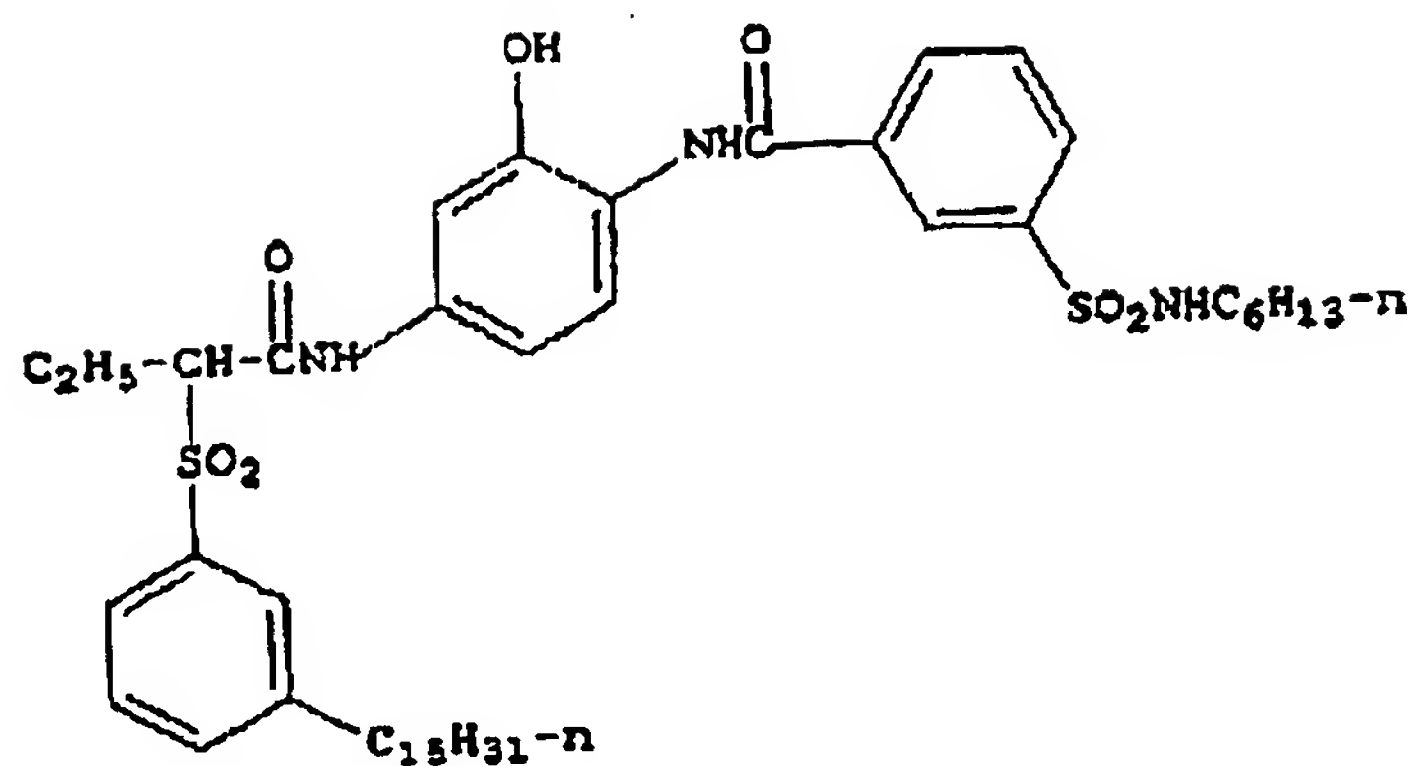
IC-7



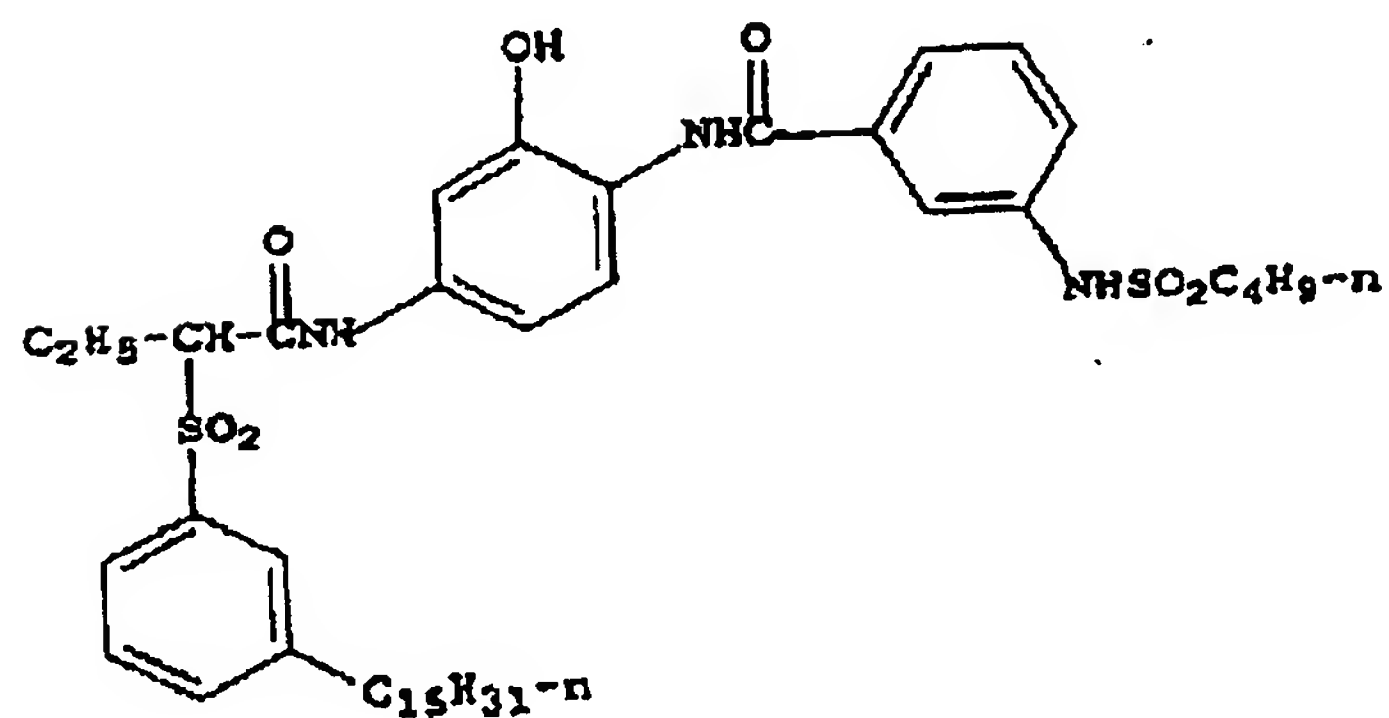
IC-8

【 0 1 6 3 】

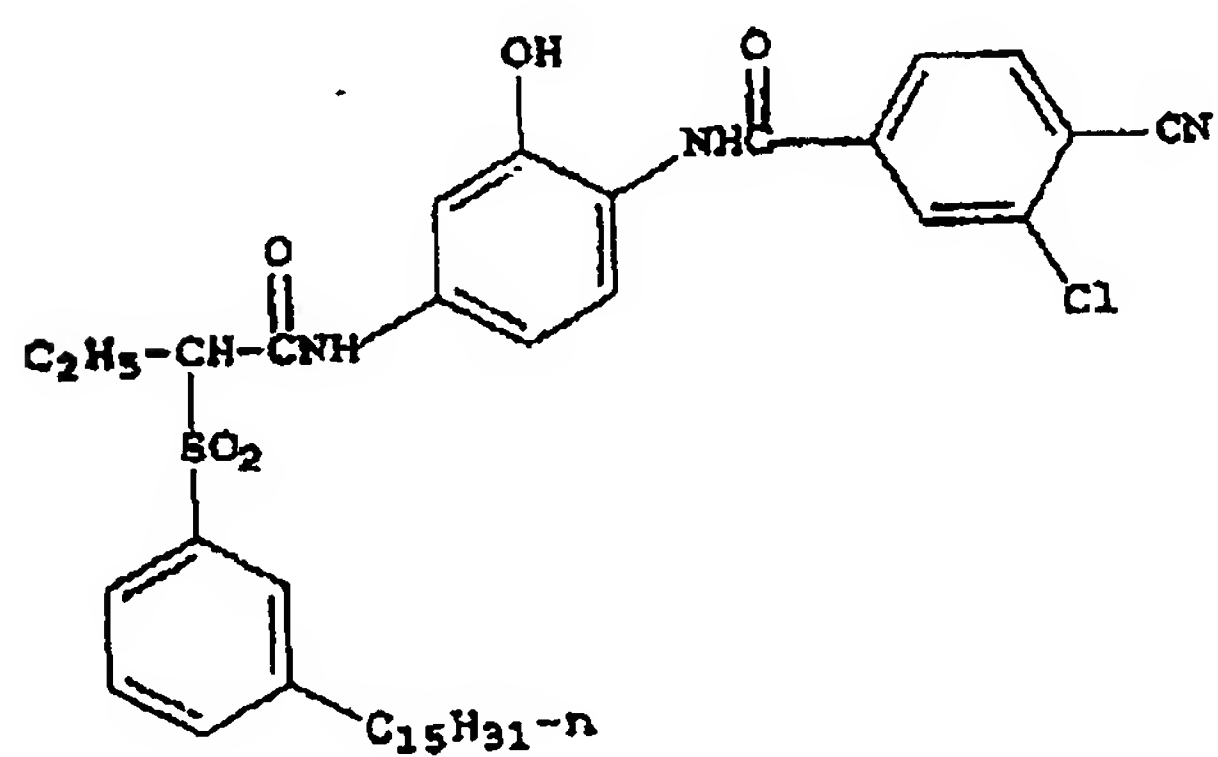
【化 14】



IC-9



IC-10

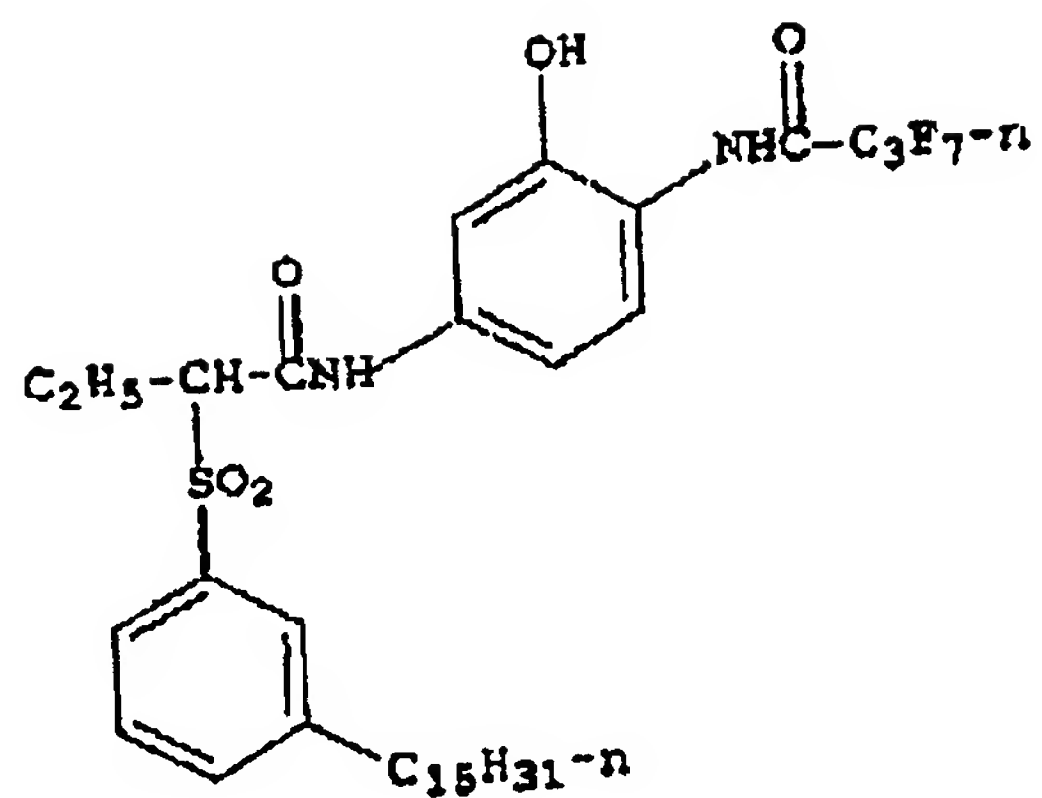


IC-11

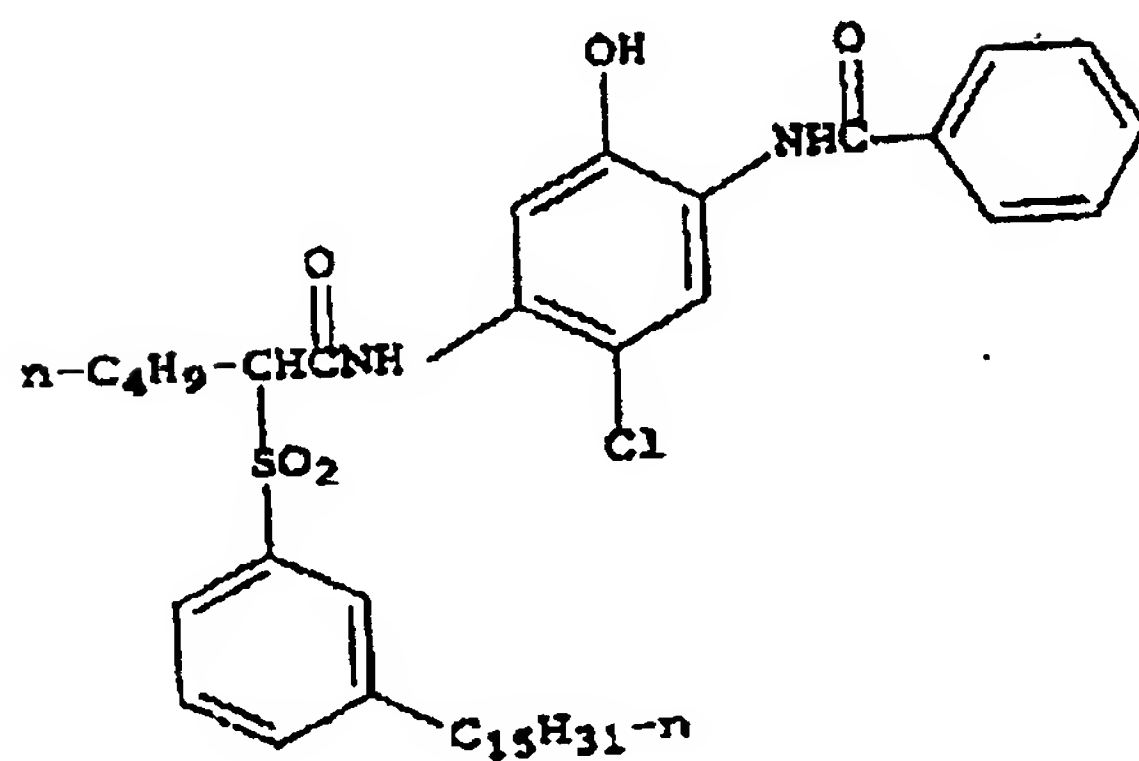
【0164】



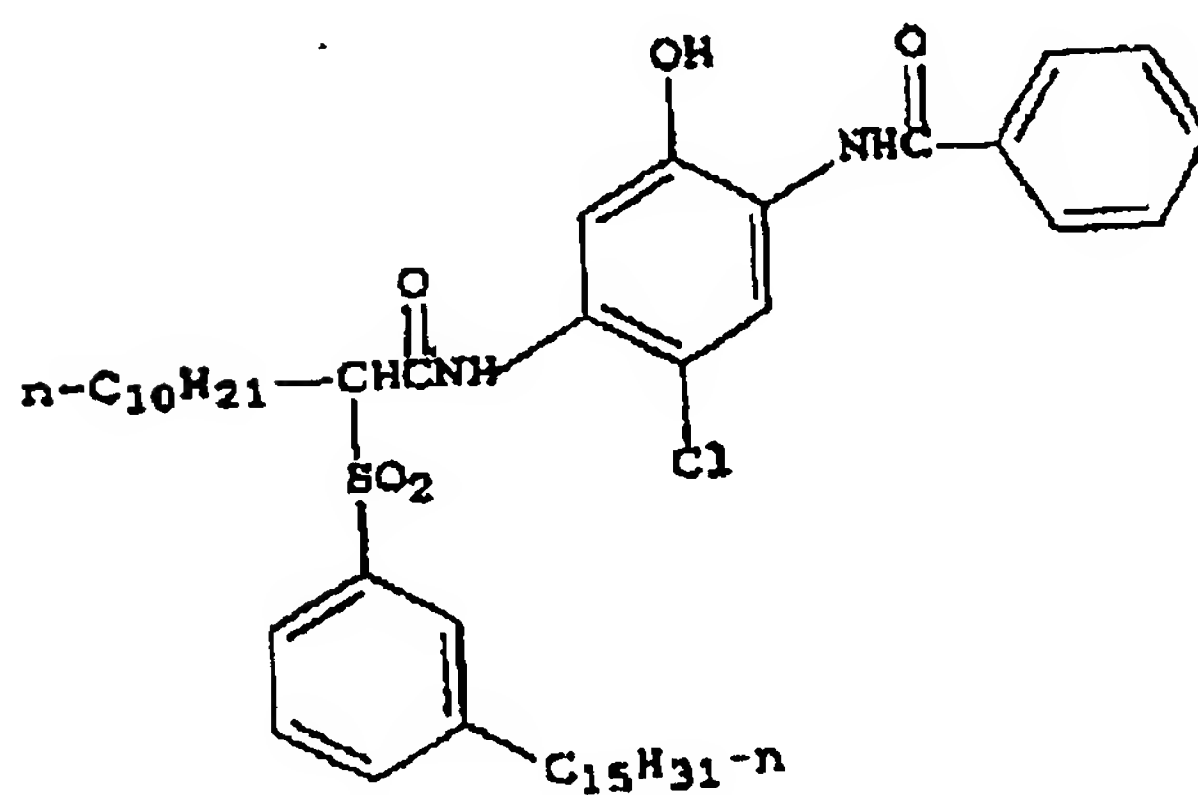
【化 15】



IC-12



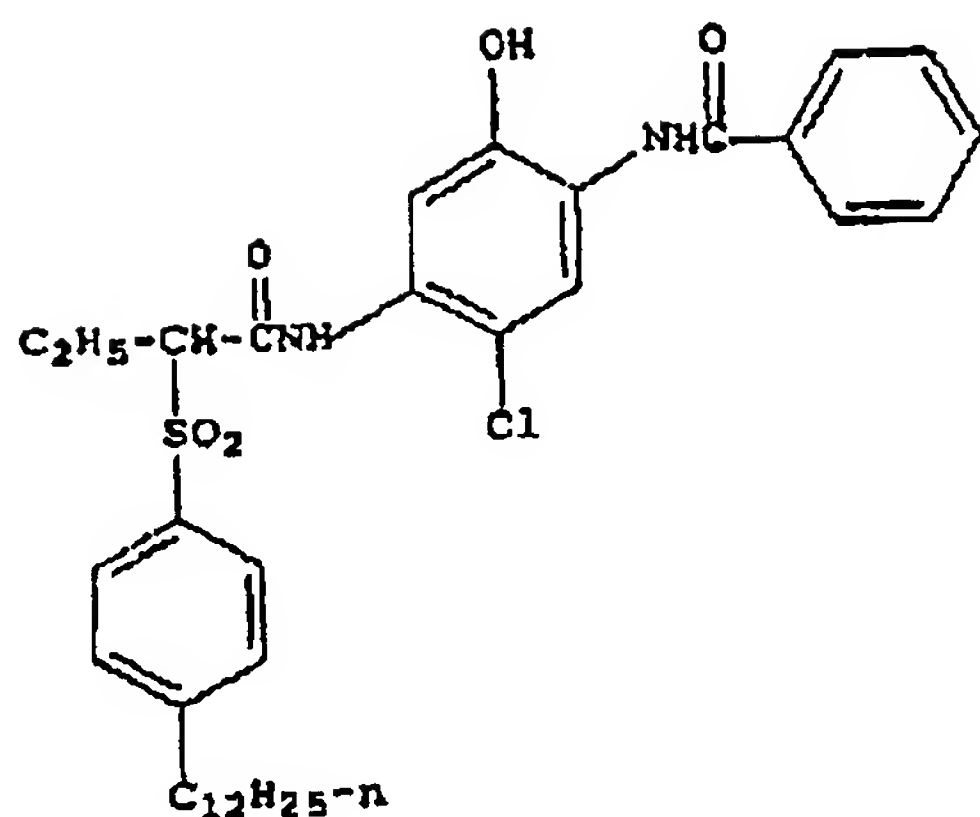
IC-13



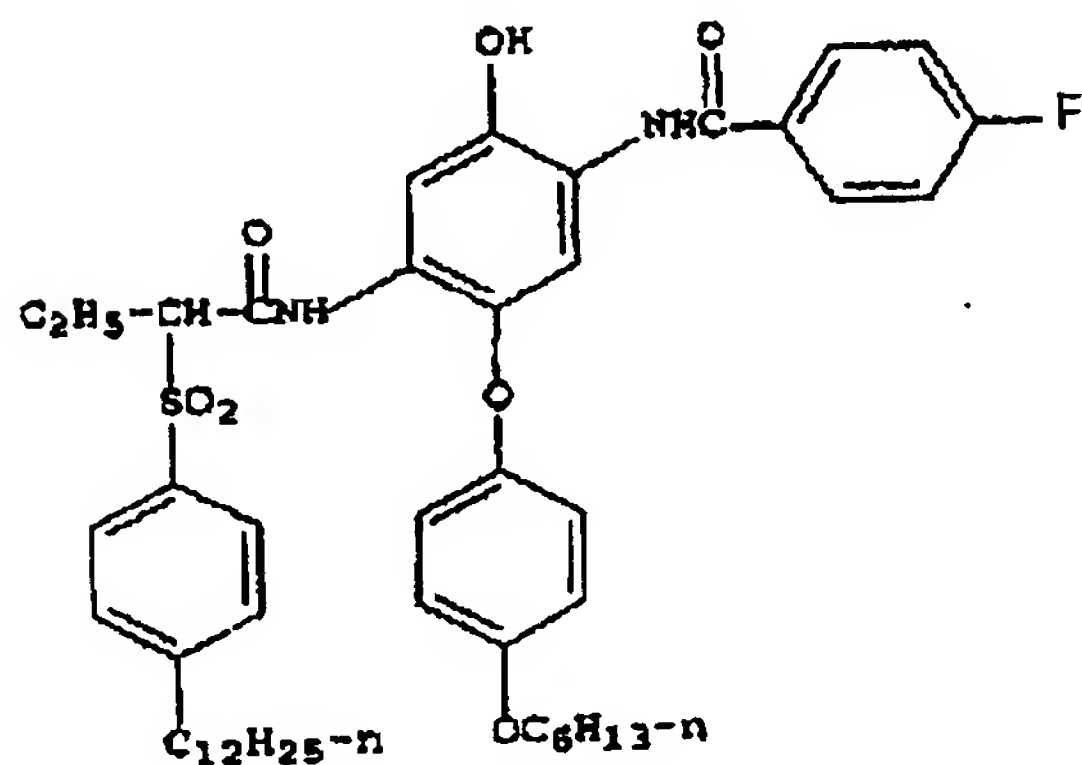
IC-14

【0165】

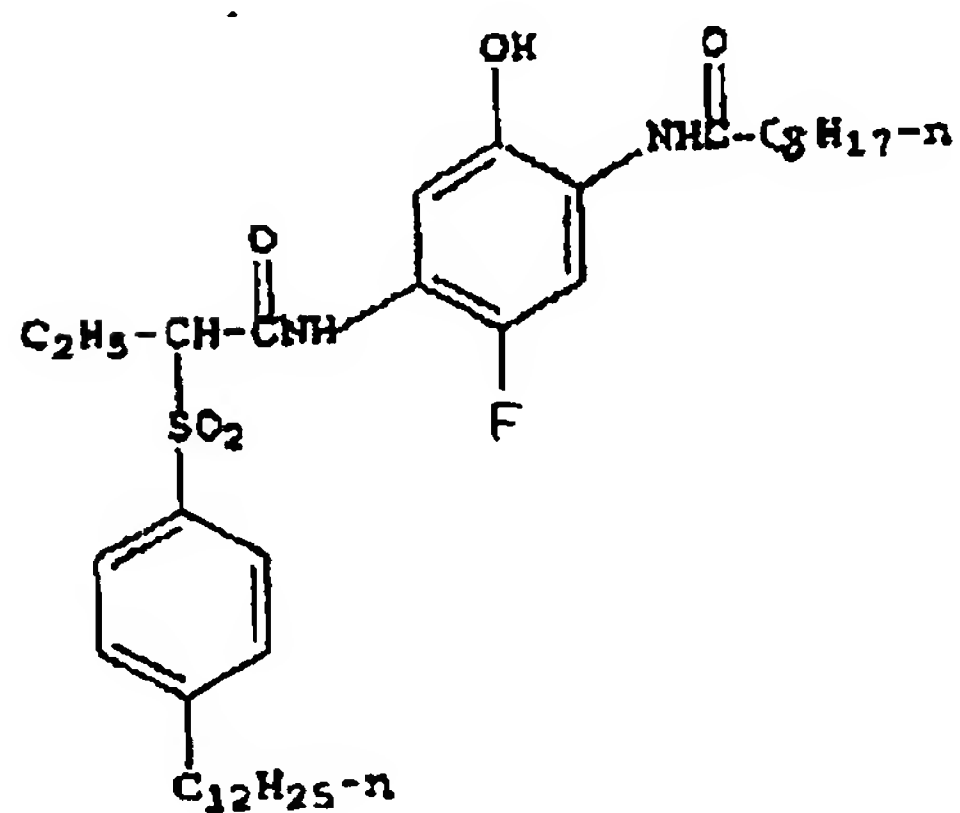
【化 16】



IC-15



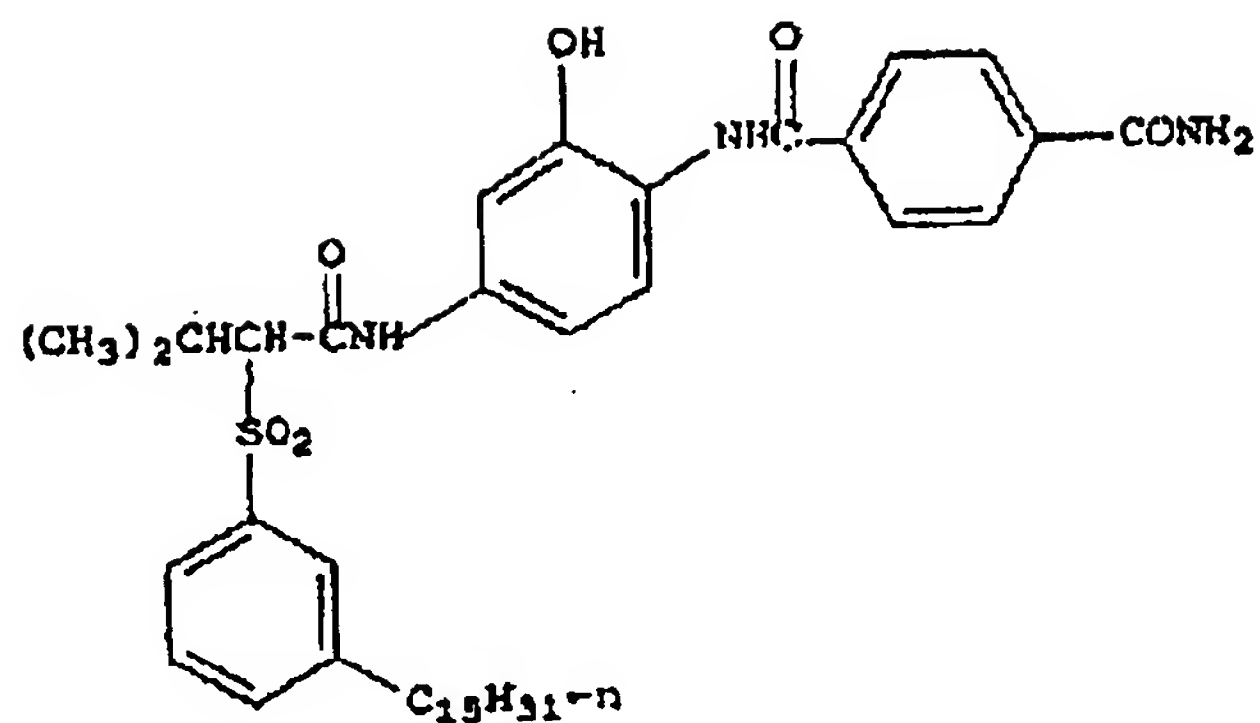
IC-16



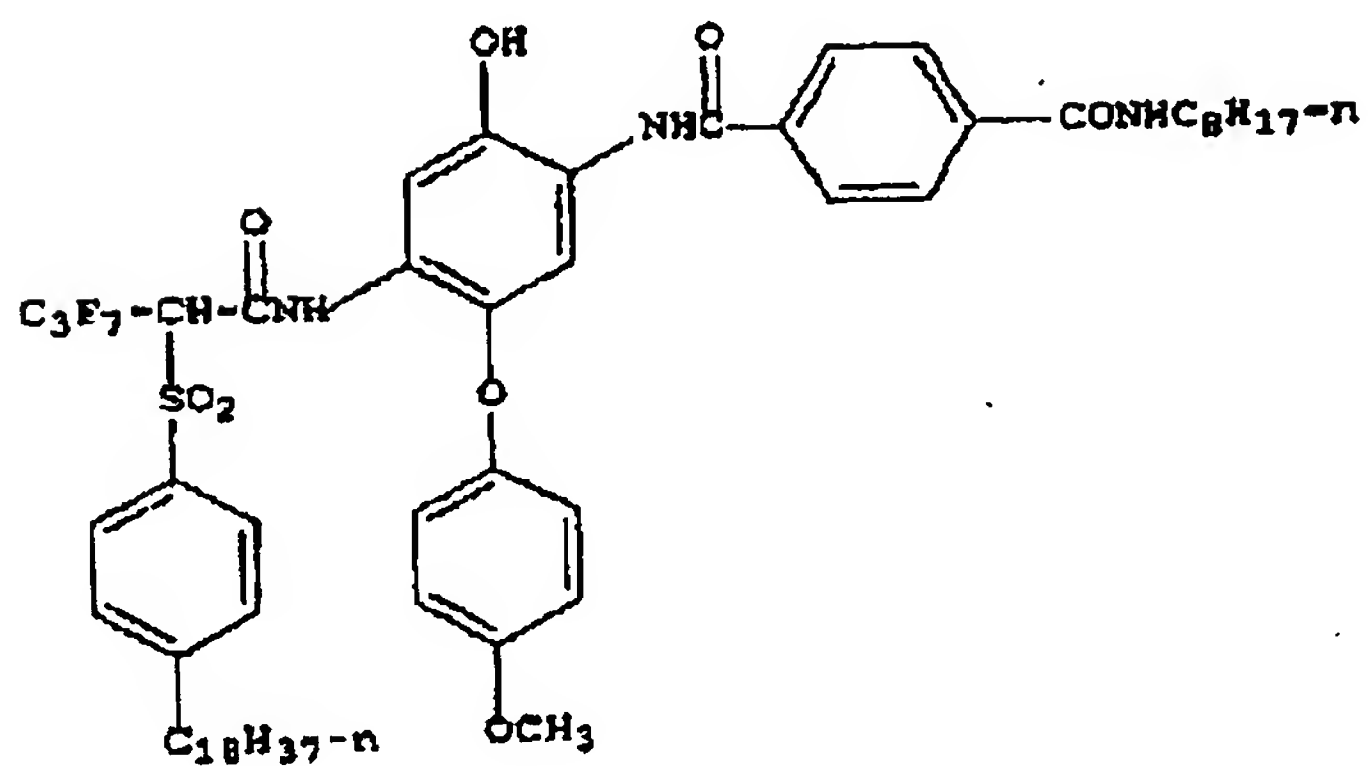
IC-17

【0166】

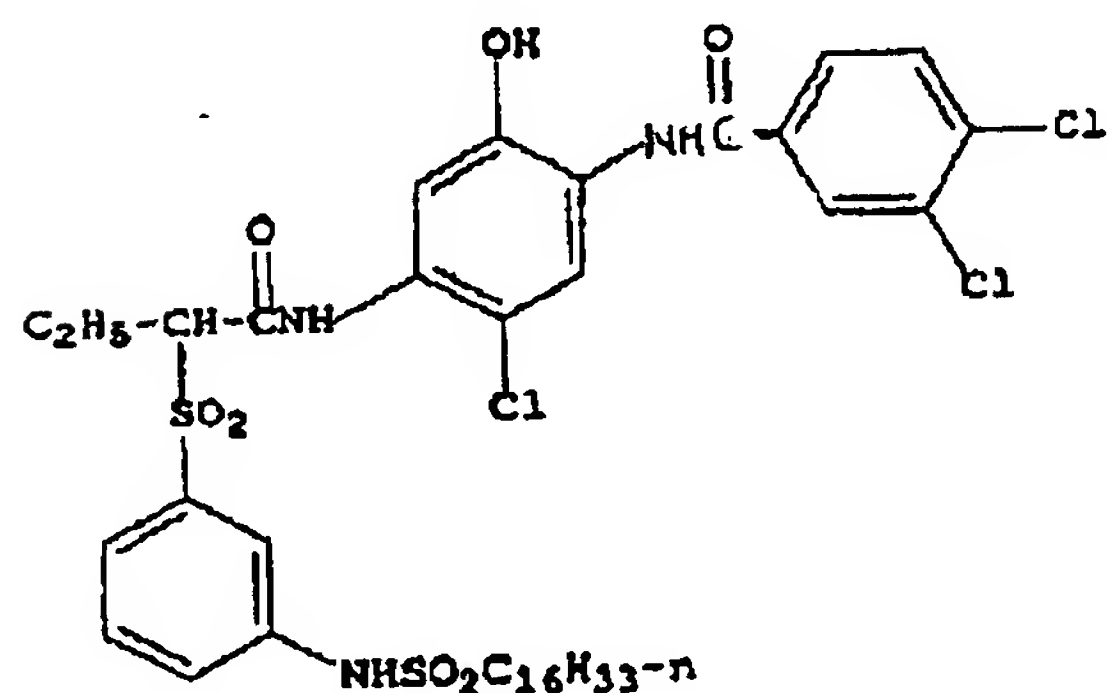
【化17】



IC-18



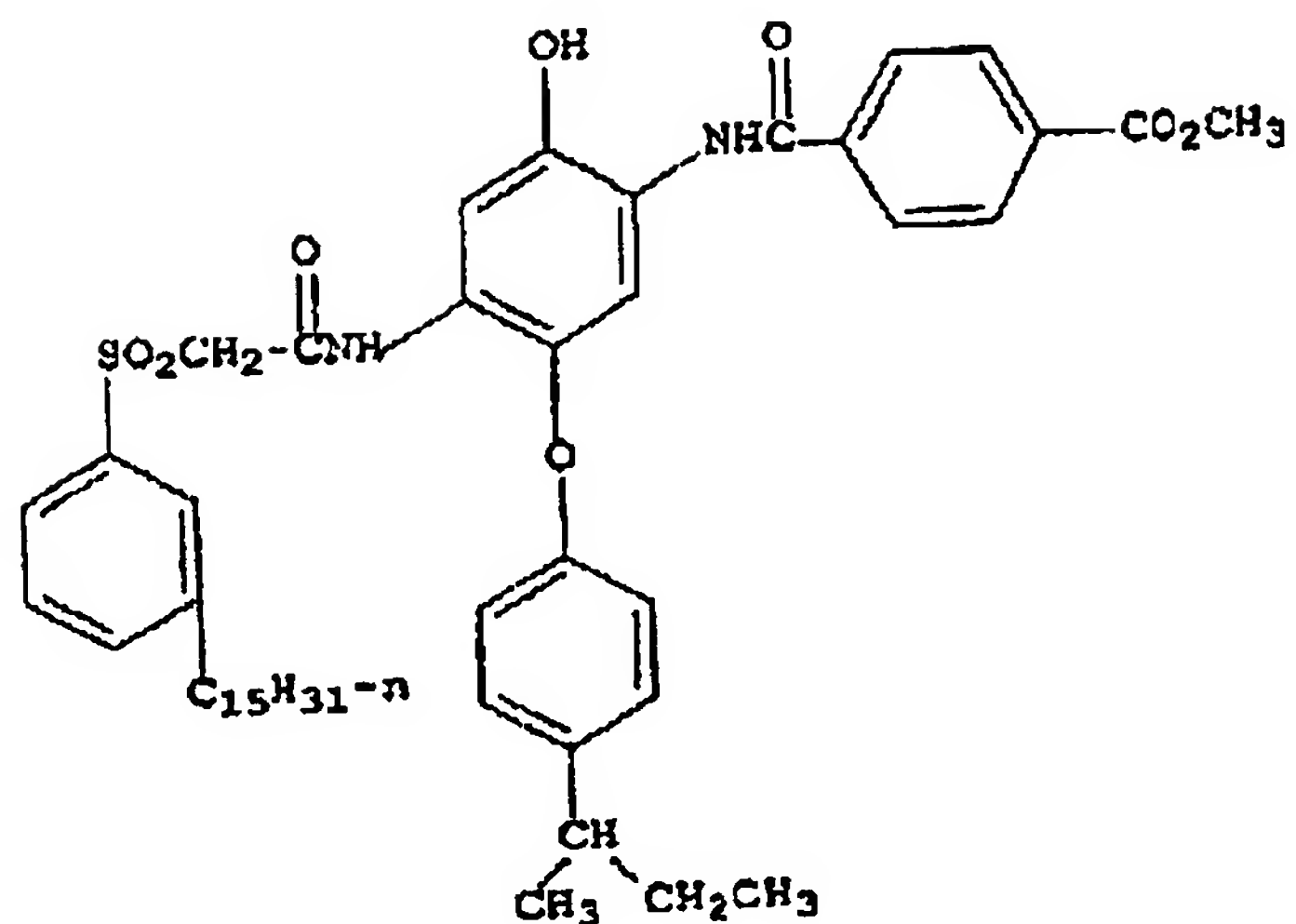
IC-19



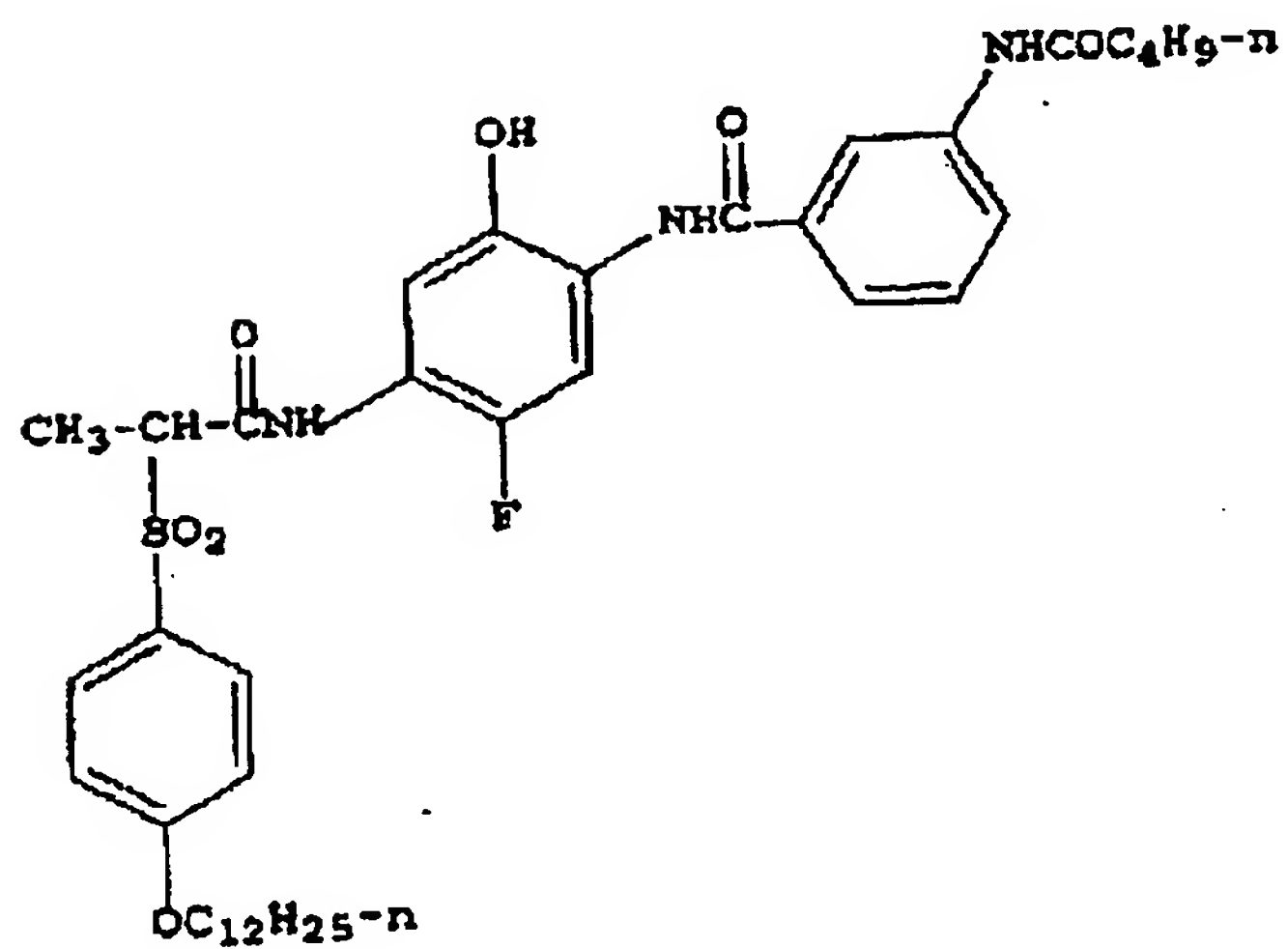
IC-20

【0167】

【化 18】



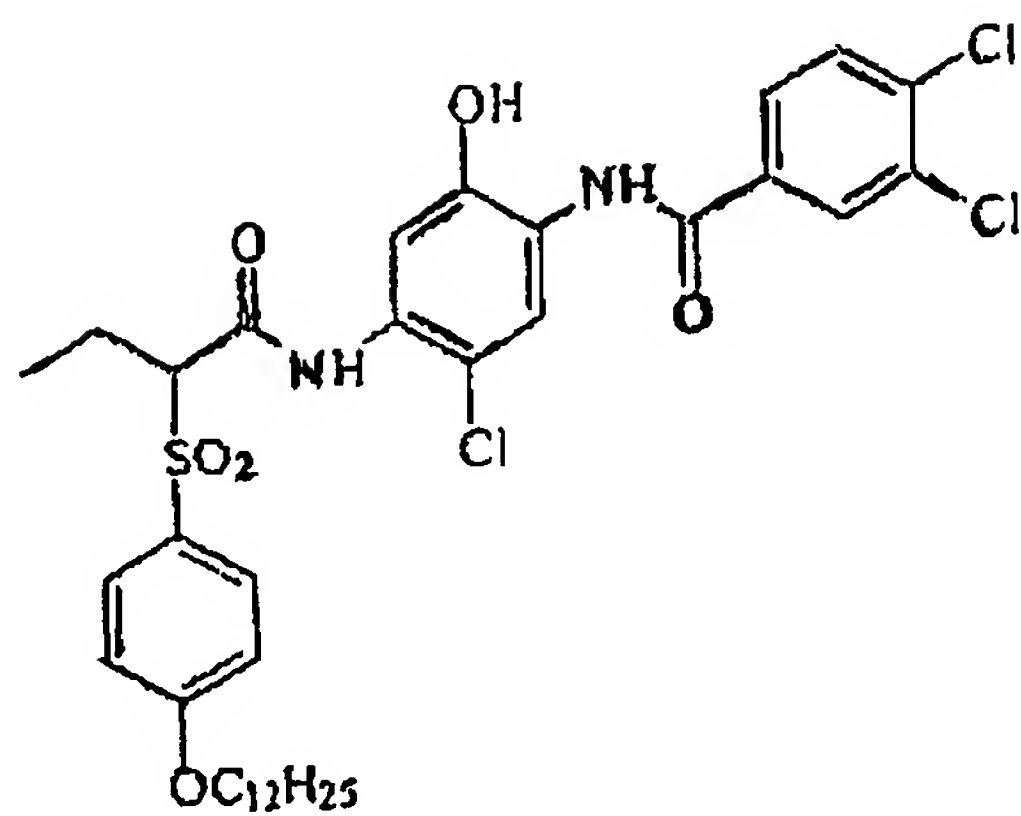
IC-21



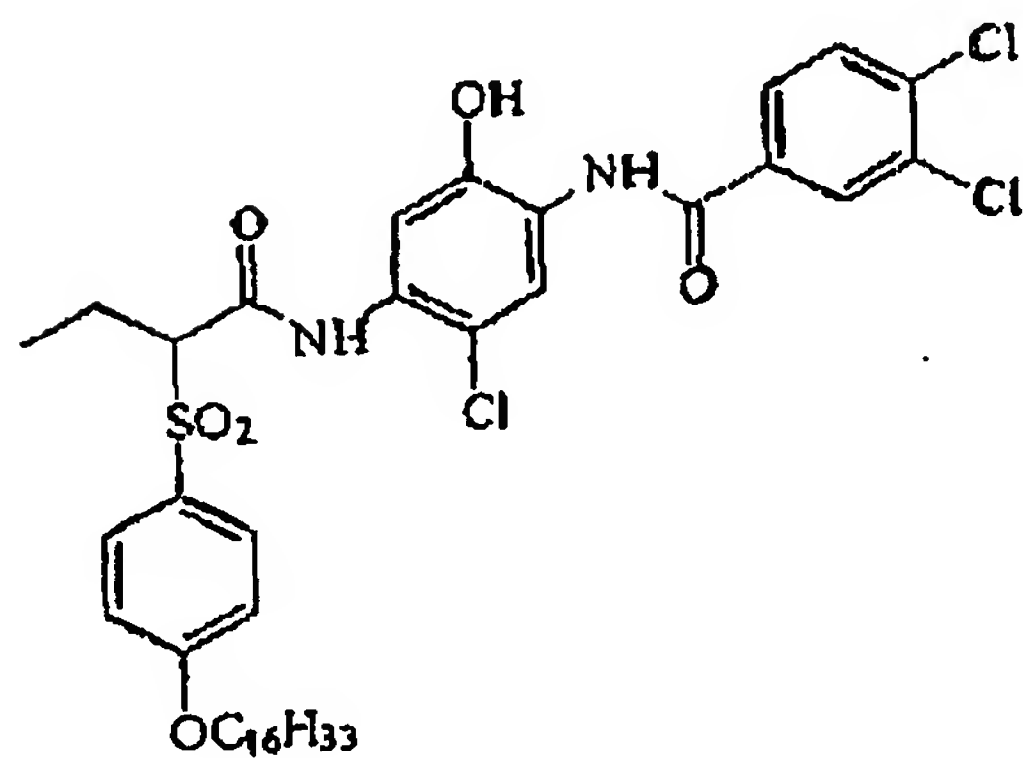
IC-22

【0168】

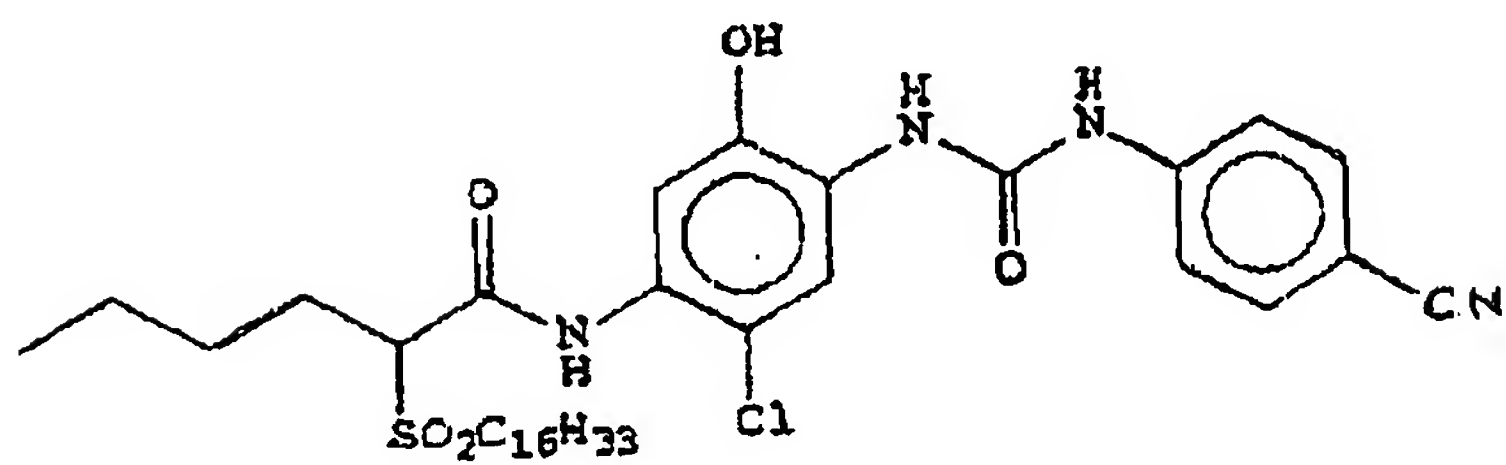
【化 19】



IC-23



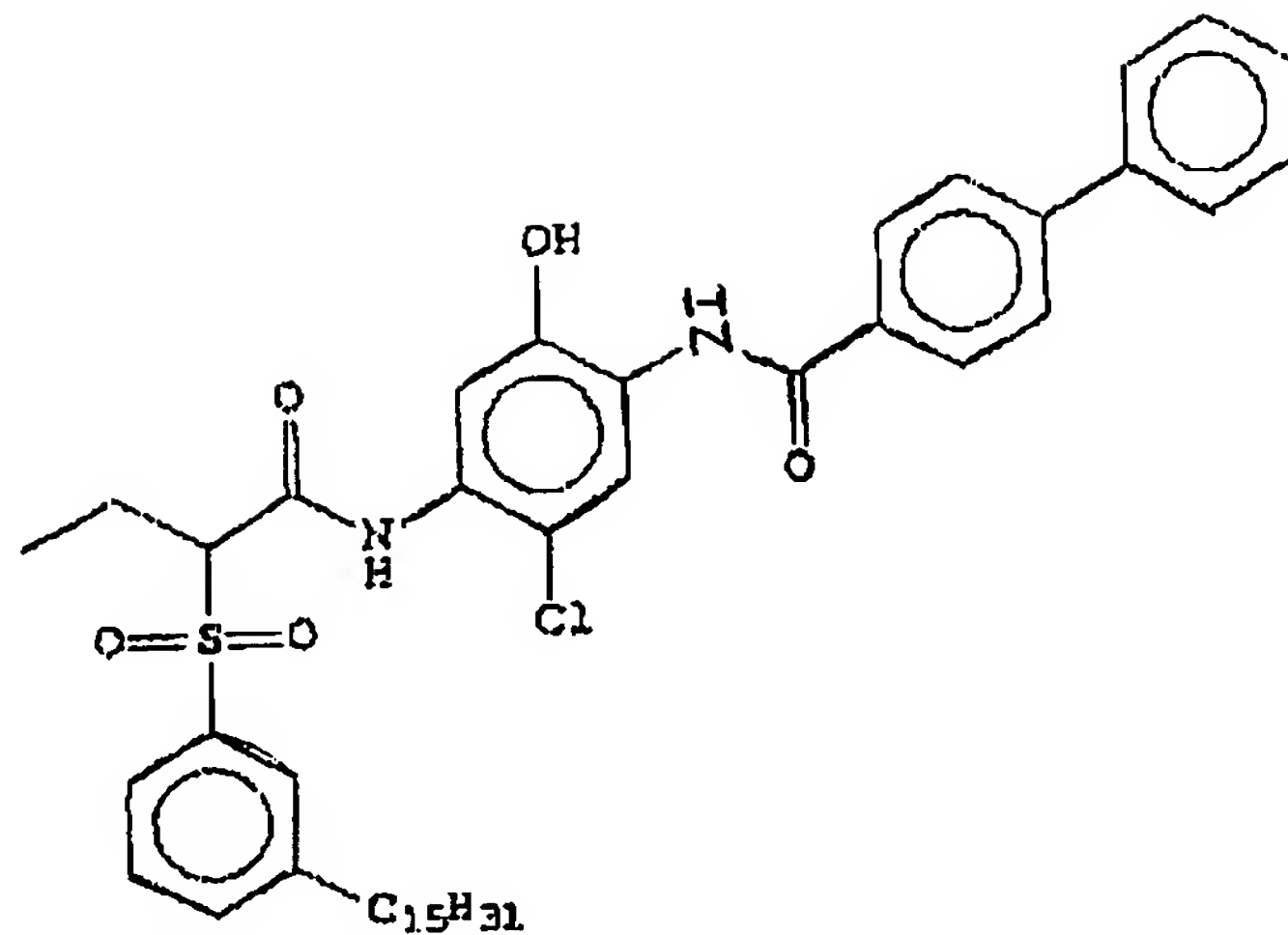
IC-24



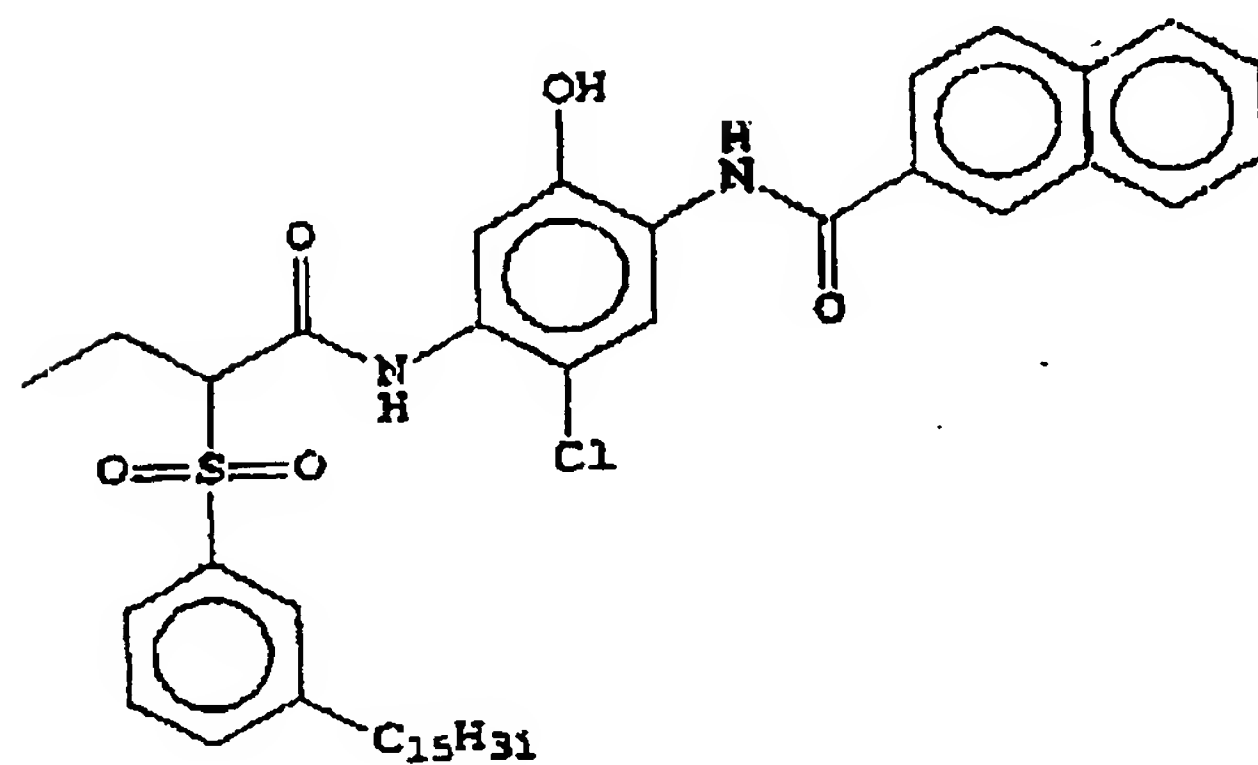
IC-25

【0169】

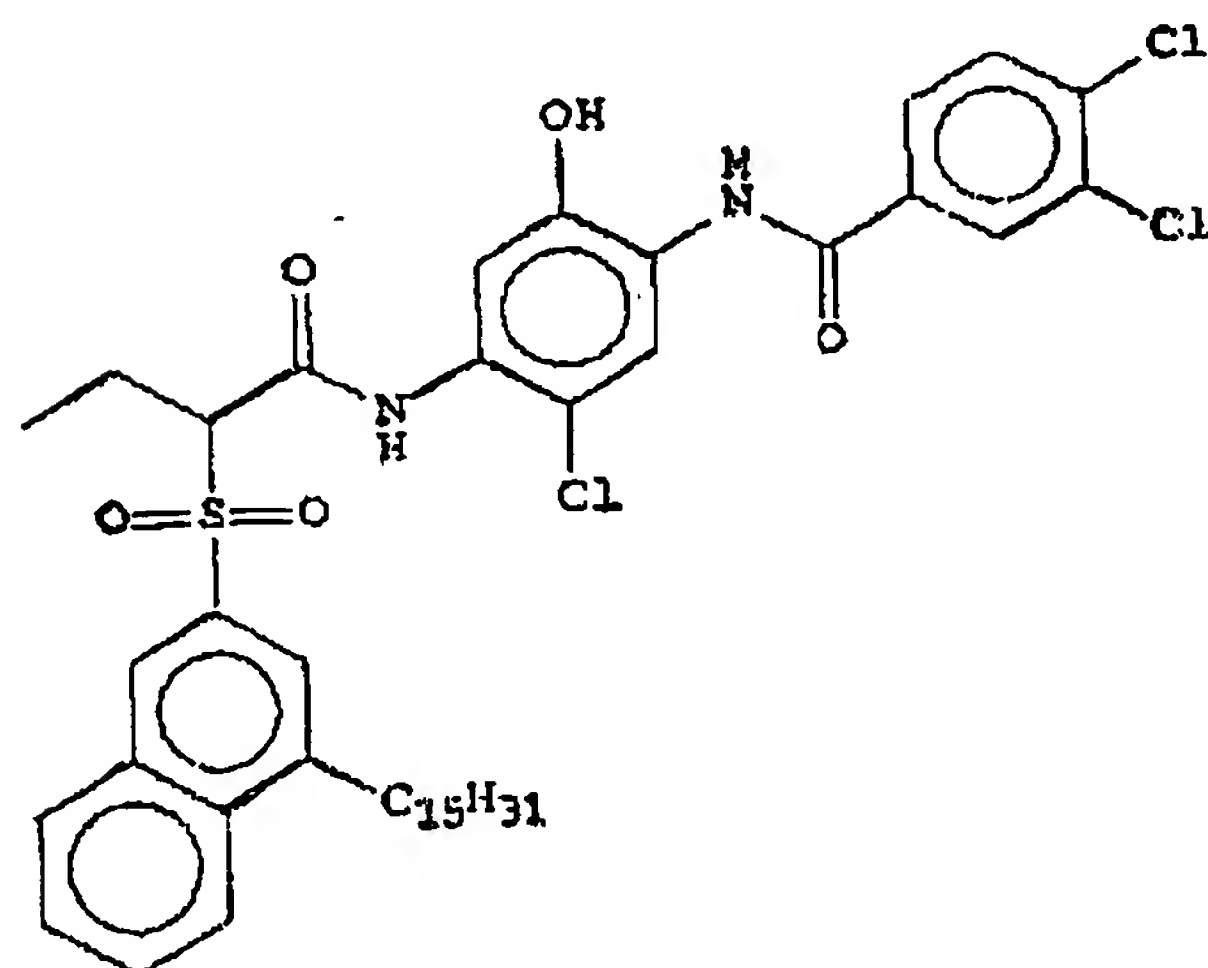
【化20】



IC-26



IC-27



IC-28

【0170】

感光材料に使用可能なマゼンタ色素形成カプラー（単に、「マゼンタカプラー」という場合がある）としては、前記の表の公知文献に記載されたような5-ビ

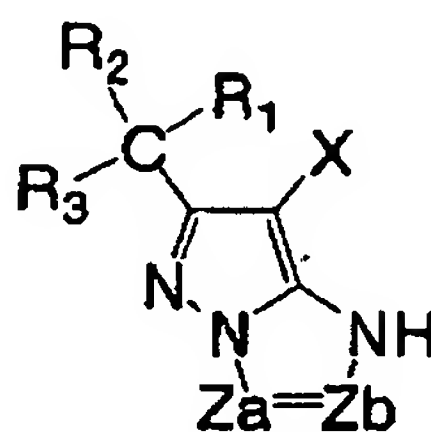


ラズロン系マゼンタカプラーやピラゾロアゾール系マゼンタカプラーが用いられる。ピラゾロアゾール系マゼンタカプラーとして下記一般式 (M-I) で示される構造が好ましい。下記一般式 (M-I) で表される化合物について詳しく説明する。

【0171】

【化21】

一般式 (M-I)



【0172】

一般式 (M-I) 中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は水素原子又は置換基を表わす。置換基としては、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基又はアゾリル基を表し、これらの基のうち、更に置換基を有することの可能な基は上記の置換基で置換されていてもよい。

【0173】

更に詳しくは、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、脂肪族基（例えば、炭素数1～32の直鎖、又は分岐鎖アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基で、詳しくは例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、tert-ブチル、トリデシル

、2-メタンスルホニルエチル、3-(3-ペンタデシルフェノキシ)プロピル、3-{4-{2-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]ドデカンアミド}フェニル}プロピル、2-エトキシトリデシル、トリフルオロメチル、シクロペンチル、3-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル)、アリール基(例えば、フェニル、4-tert-ブチルフェニル、2,4-ジ-tert-アミルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、3-トリデカンアミド-2,4,6-トリメチルフェニル、4-テトラデカンアミドフェニル、テトラフルオロフェニル)、ヘテロ環基(例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-ドデシルエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-tert-ブトキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイルフェノキシ)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブタンアミド、4-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド、2-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]デカンアミド)、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ドデシルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、2-クロロ-5-テトラデカンアミノアニリノ、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ、N-アセチルアニリノ、2-クロロ-5-[2-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカンアミド]アニリノ)、カルバモイルアミノ基(例えば、N-フェニルカルバモイルアミノ、N-メチルカルバモイルアミノ、N,N-ジブチルカルバモイルアミノ)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、テトラデシルチオ、2-フェノキシエチルチオ、3-フェノキシプロピルチオ、3-(4-tert-ブチルフェノキシ)プロピルチオ)

、アリアルチオ基（例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、3-ペンタデシルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ、4-テトラデカンアミドフェニルチオ）、アルコキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ、テトラデシルオキシカルボニルアミノ）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、オクタデカンスルホンアミド、2-メトキシ-5-tert-ブチルベンゼンスルホンアミド）、カルバモイル基（例えば、N-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル、N-[3-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル]カルバモイル）、スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル、N, N-ジエチルスルファモイル）、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル）、ヘテロ環オキシ基（例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）、アゾ基（例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）、カルバモイルオキシ基（例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ）、シリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ）、アリアルオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェノキシカルボニルアミノ）、イミド基（例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド、3-オクタデセニルスクシンイミド）、ヘテロ環チオ基（例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジ-フェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ）、スルフィニル基（例えば、ドデカンスルフィニル、3-ペンタデシルフェニルスルフィニル、3-フェノキシプロピルスルフィニル）、ホスホニル基（例えば、フェノキシホスホニル

、オクチルホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル)、アゾリル基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、3-クロロピラゾール-1-イル、トリアゾリル)を表す。

#### 【0174】

これらの置換基のうち、好ましい置換基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、カルバモイルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルアシルアミノ基、アリールアシルアミノ基を挙げることができる。

#### 【0175】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は水素原子又は置換基を表わす。

一般式(M-I)中、Xは水素原子又は芳香族一級アミン発色現像主薬の酸化体との反応において、離脱可能な基を表すが、離脱可能な基を詳しく述べれば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホンアミド基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル、アリールもしくはヘテロ環チオ基、カルバモイルアミノ基、5員又は6員の含窒素ヘテロ環基、イミド基、アリールアゾ基等があり、これらの基は更にR<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>の置換基として許容された基で置換されていてもよい。

#### 【0176】

更に詳しくは、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、アルコキシ基(例えばエトキシ、ドデシルオキシ、メトキシエチルカルバモイルメトキシ、カルボキシプロピルオキシ、メチルスルホニルエトキシ、エトキシカルボニルメトキシ)、アリールオキシ基(例えば、4-メチルフェノキシ、4-クロロフェノキシ、4-メトキシフェノキシ、4-カルボキシフェノキシ、3-エトキシカルボキシフェノキシ、4-メトキシカルボニルフェノキシ、3-アセチルアミノフェノキシ、2-カルボキシフェノキシ)、アシルオキシ基(例えば

、アセトキシ、テトラデカノイルオキシ、ベンゾイルオキシ)、アルキルもしくはアリアルスルホニルオキシ基(例えば、メタンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ)、アシルアミノ基(例えば、ジクロルアセチルアミド、ヘプタフルオロブチリルアミノ)、アルキルもしくはアリアルスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミノ、トリフルオロメタンスルホンアミノ、p-トルエンスルホニルアミノ)、アルコキシカルボニルオキシ基(例えば、エトキシカルボニルオキシ、ベンジルオキシカルボニルオキシ)、アリアルオキシカルボニルオキシ基(例えば、フェノキシカルボニルオキシ)、アルキル、アリアルもしくはヘテロ環チオ基(例えば、ドデシルチオ、1-カルボキシドデシルチオ、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、2-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルチオ、テトラゾリルチオ)、カルバモイルアミノ基(例えば、N-メチルカルバモイルアミノ、N-フェニルカルバモイルアミノ)、5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基(例えば、1-イミダゾリル、1-ピラゾリル、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル、テトラゾリル、3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル、4-シアノー-1-ピラゾリル、4-メトキシカルボニル-1-ピラゾリル、4-アセチルアミノ-1-ピラゾリル、1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-ピリジル)、イミド基(例えば、スクシンイミド、ヒダントイニル)、アリアルアゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ)等である。好ましいXは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルキルもしくはアリアルチオ基、カップリング活性位に窒素原子で結合する5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基であり、特に好ましくはハロゲン原子、置換アリアルオキシ基、置換アリアルチオ基又は置換1-ピラゾリル基である。

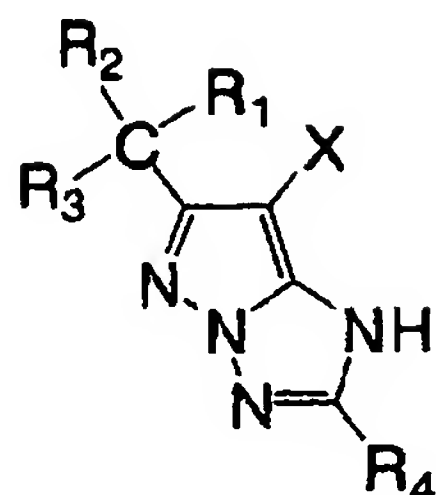
#### 【0 1 7 7】

一般式(M-I)の中で、好ましいマゼンタカプラーは下記一般式(M-I I)または(M-I I I)で表される。特に好ましいのは一般式(M-I I)で表される化合物である。

#### 【0 1 7 8】

## 【化 2 2】

## 一般式 (M-II)



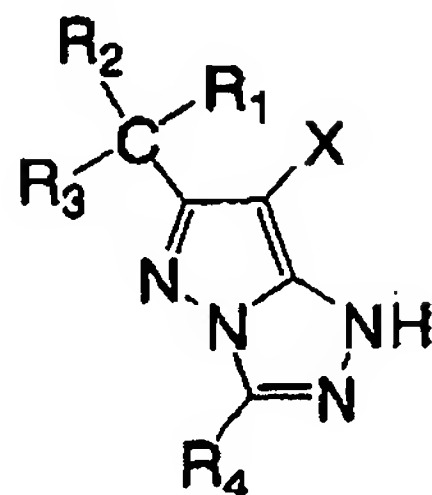
## 【0179】

(一般式 (M-I I) 中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ およびXは前述した一般式 (M-I) と同義である。)

## 【0180】

## 【化 2 3】

## 一般式 (M-III)



## 【0181】

(一般式 (M-I I I) 中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ およびXは前述した一般式 (M-I) と同義である。)

## 【0182】

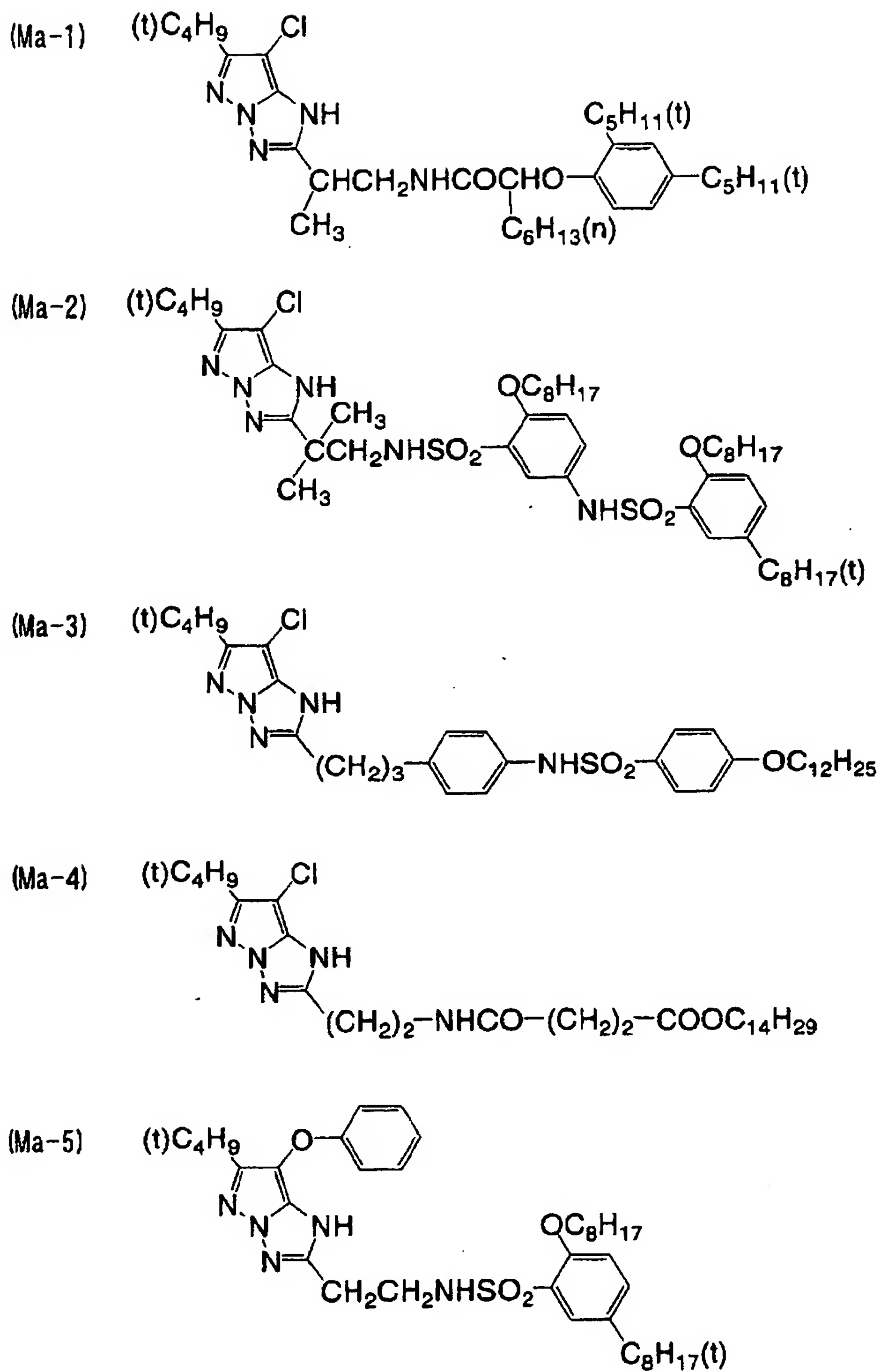
一般式 (M-I I) ~ (M-I I I) における基として好ましいものは以下の通りである。Xとして好ましい基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基が挙げられ、中でも塩素原子が好ましい。 $R_1$ ~ $R_4$ として好ましい置換基としては、アルキル基、アリール基、アニリノ基、アルコキシ基等が挙げられ、中でもアルキル基またはアリール基が好ましく、特に $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ がメチル基で、 $R_4$ がアルキル基又はアリール基（これらは置換されているのが好ましい）が好ましい。最も好ましい $R_4$ は一般式 (M-I I) においてはアリール



基、一般式 (M-I I I) においてはアルキル基である。本発明に用いられるマゼンタカップラーは、同一層の感光性ハロゲン化銀 1 モル当たり、0. 0 0 1 ~ 1 モル、好ましくは 0. 0 0 3 ~ 0. 3 モルの範囲で使用される。カップラーの分子量は 6 0 0 以下が好ましい。一般式 (M-I) で表されるマゼンタカップラーの具体例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

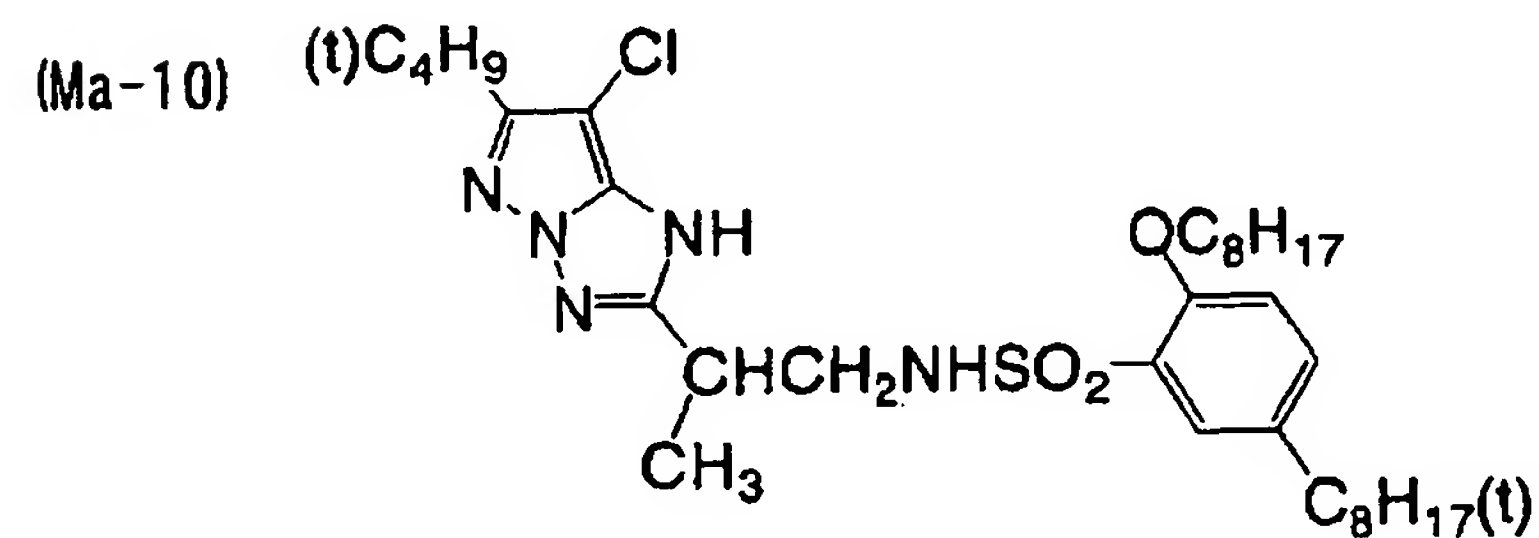
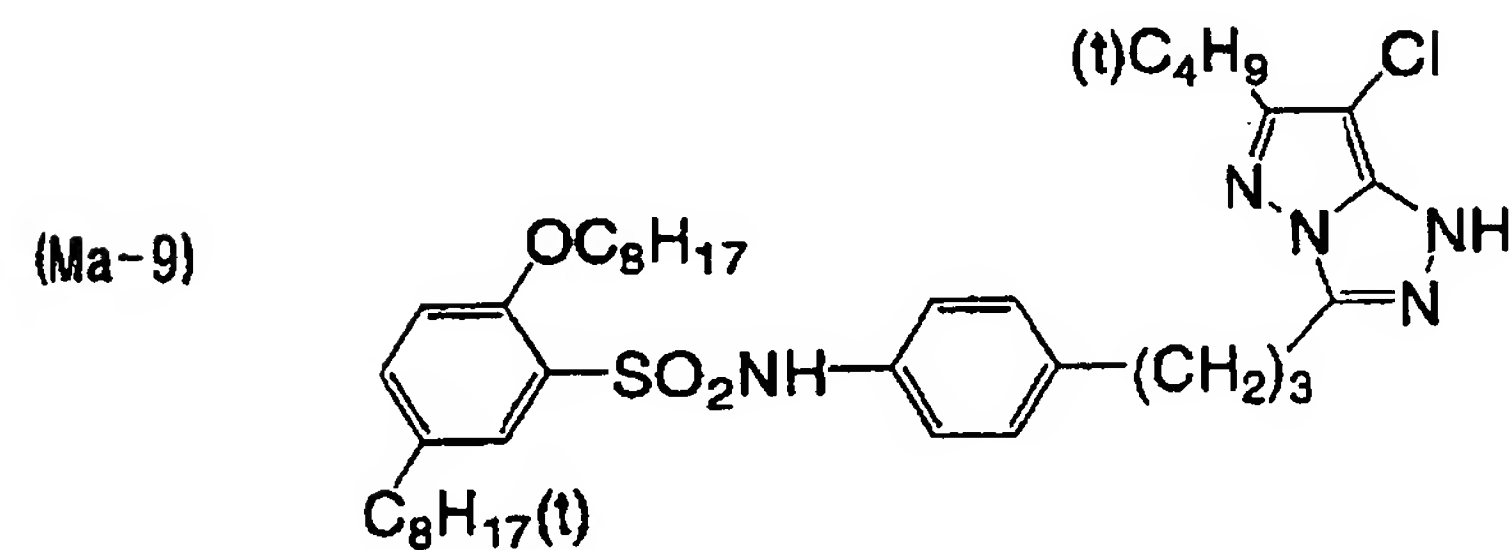
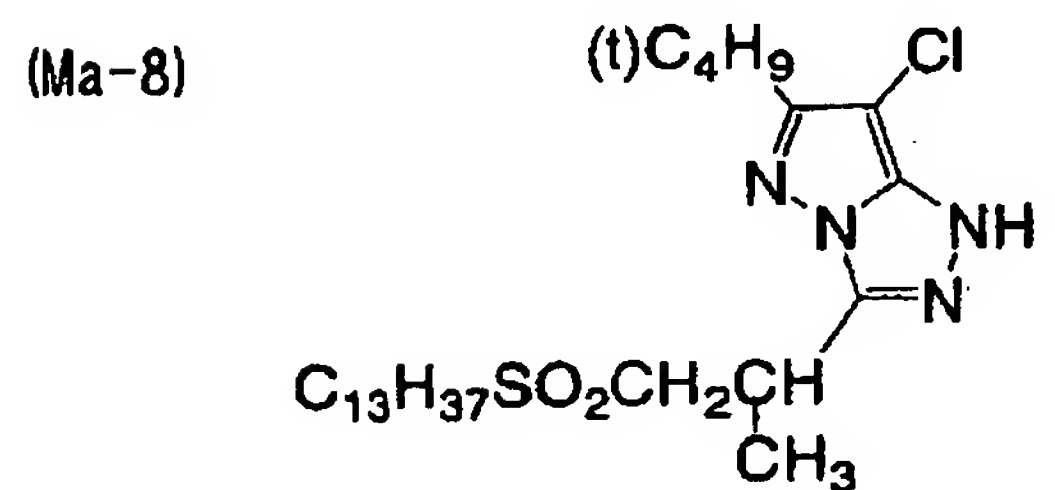
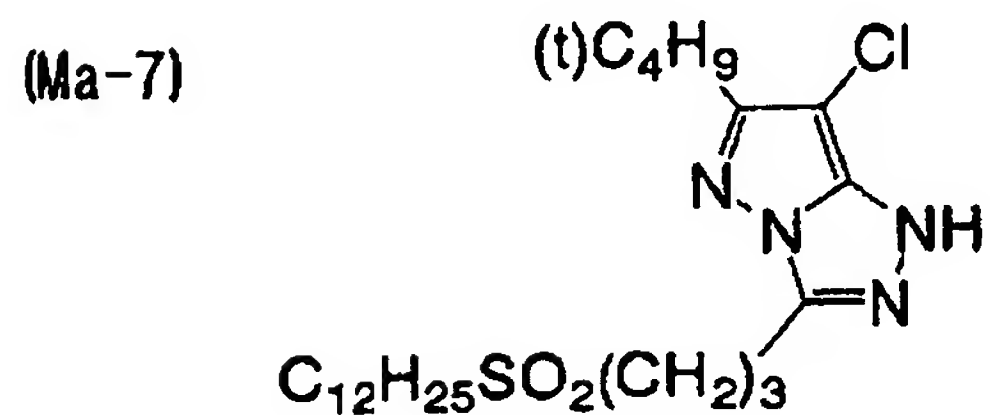
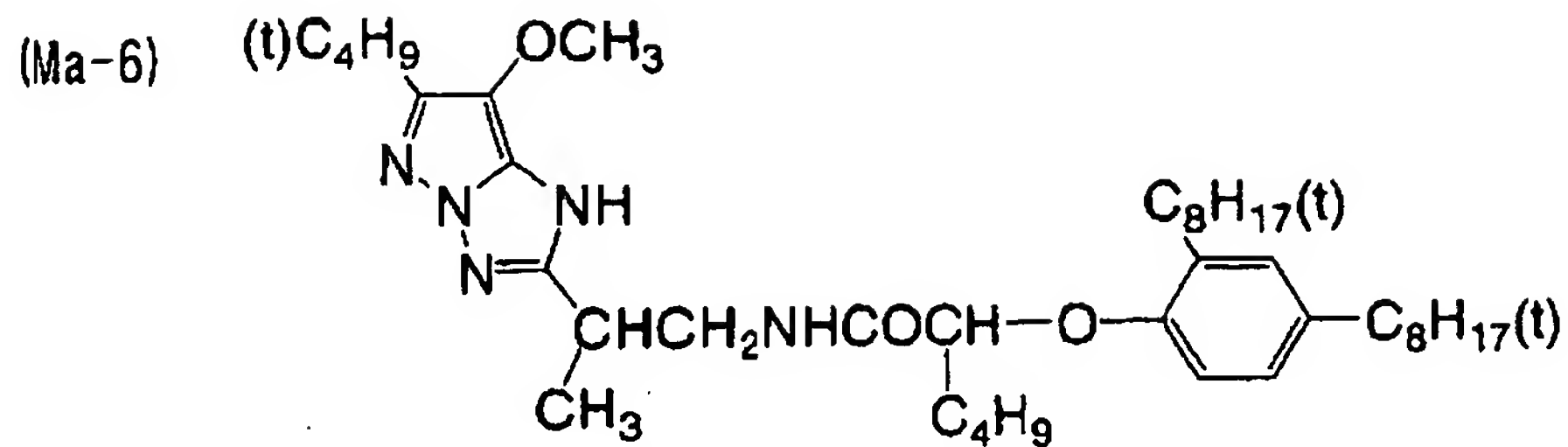
【 0 1 8 3 】

## 【化 2 4】



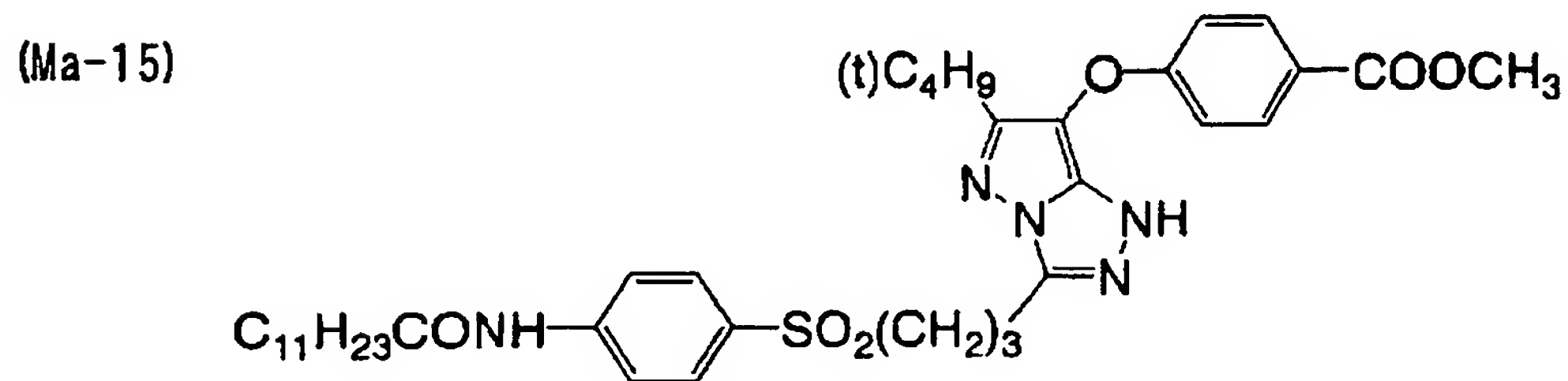
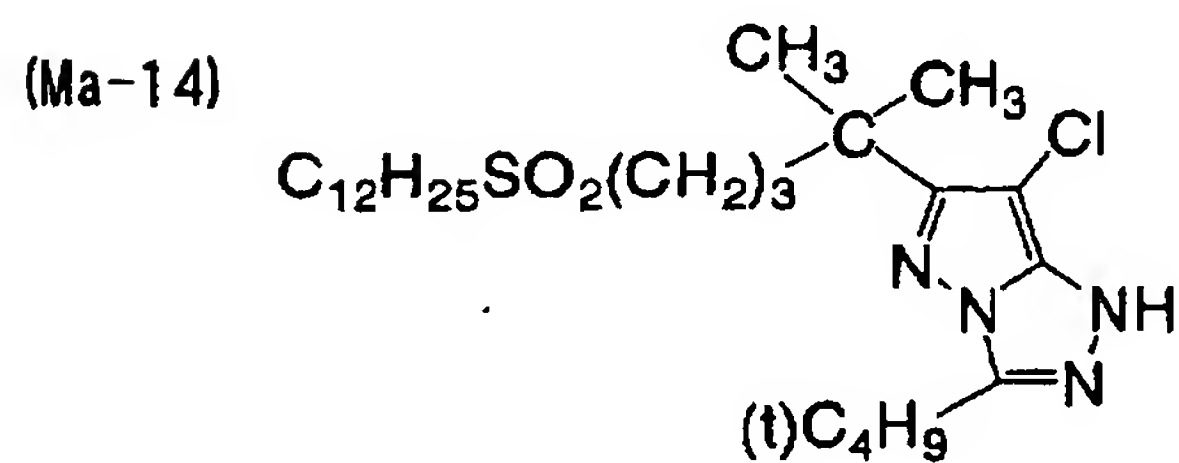
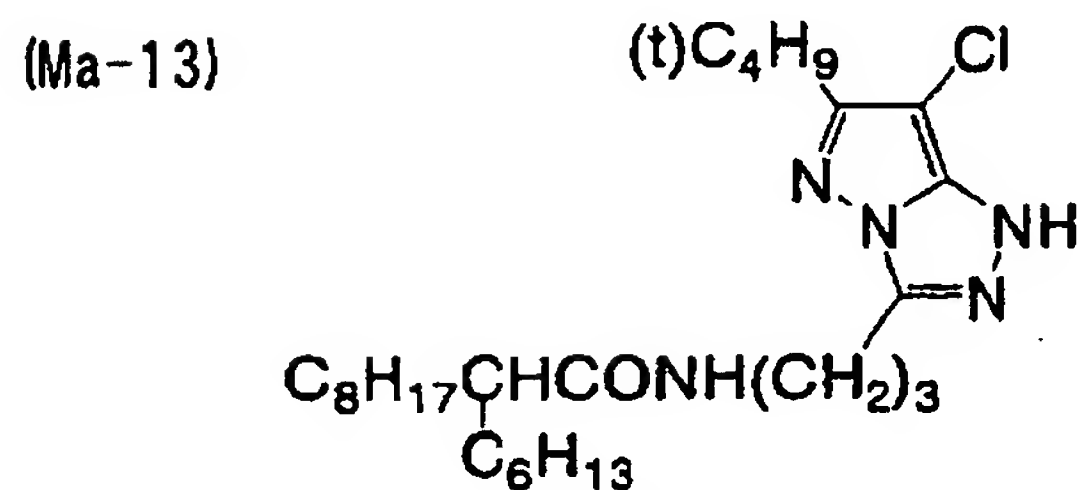
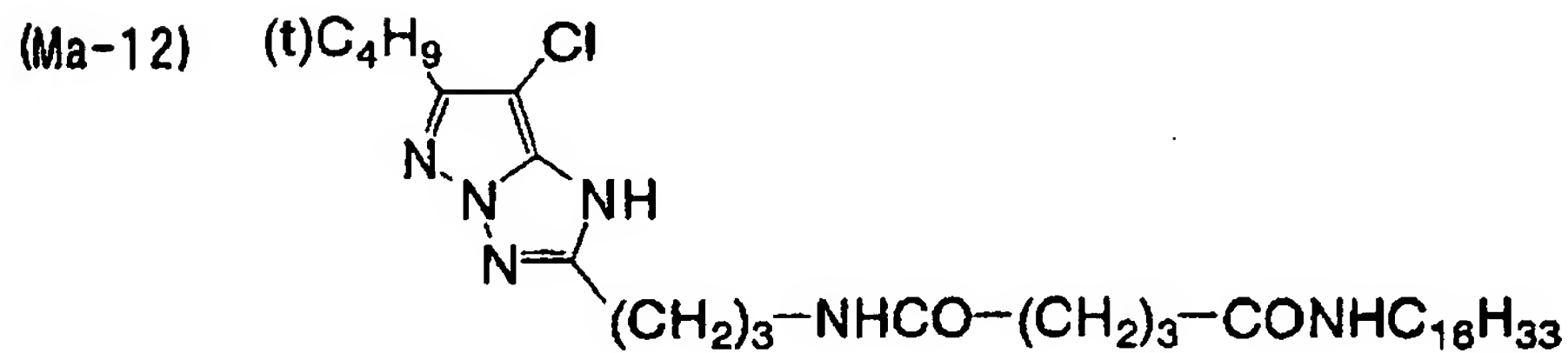
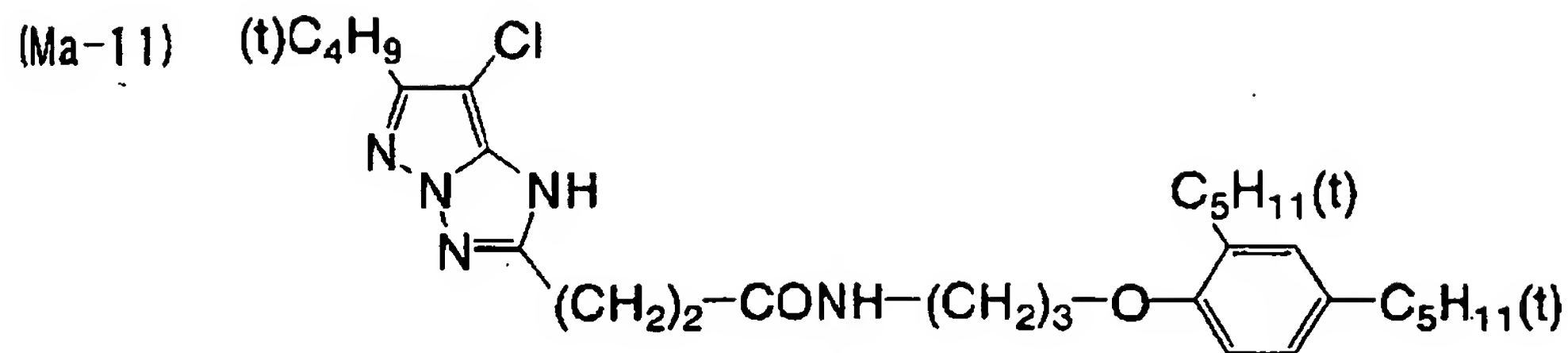
## 【 0 1 8 4】

【化 25】



【0185】

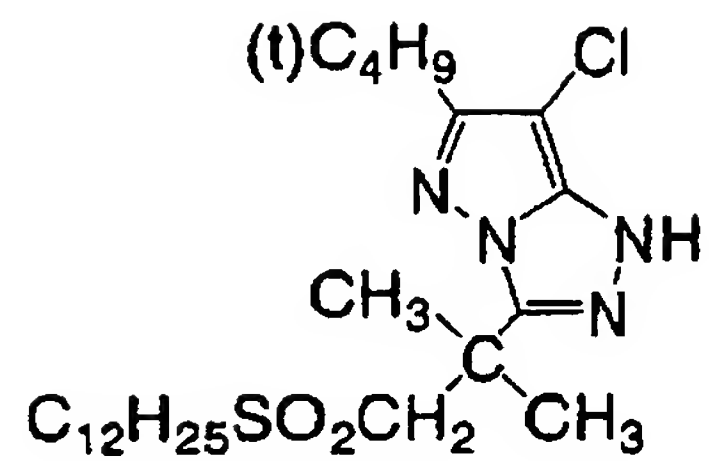
【化 26】



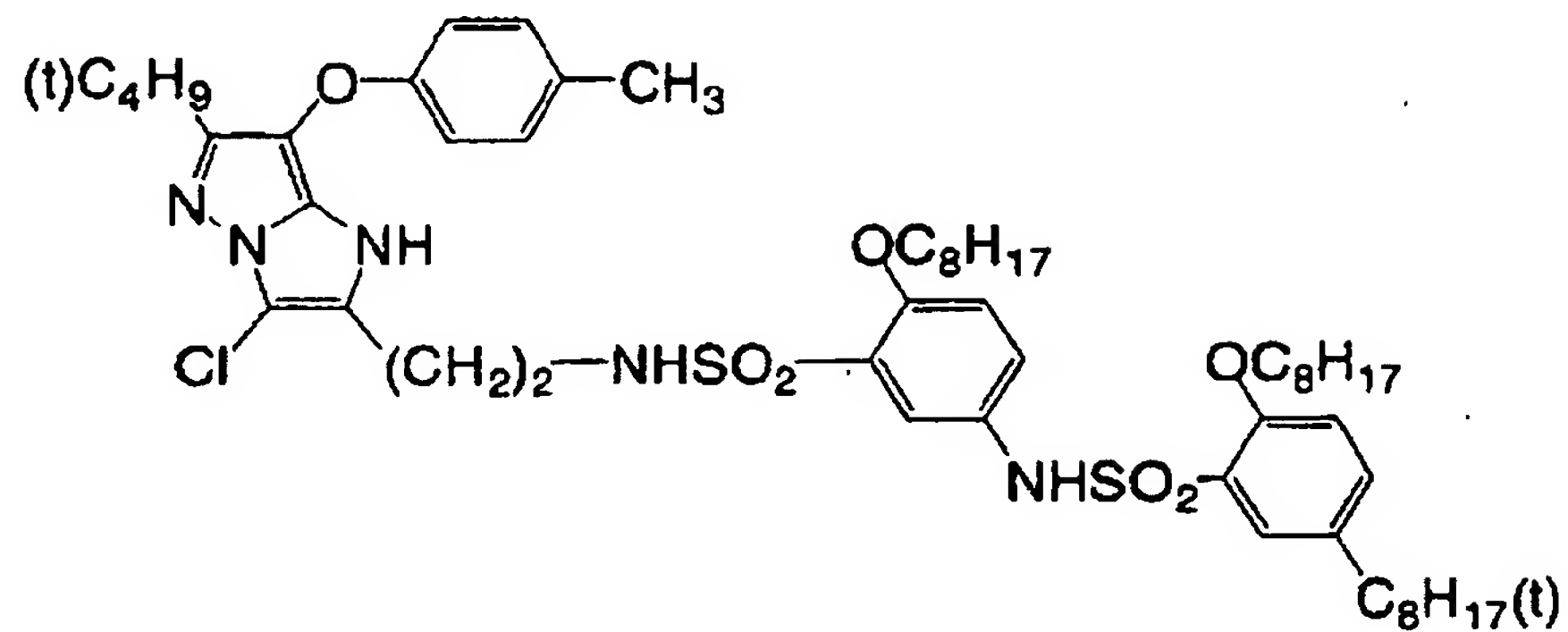
【0186】

## 【化 27】

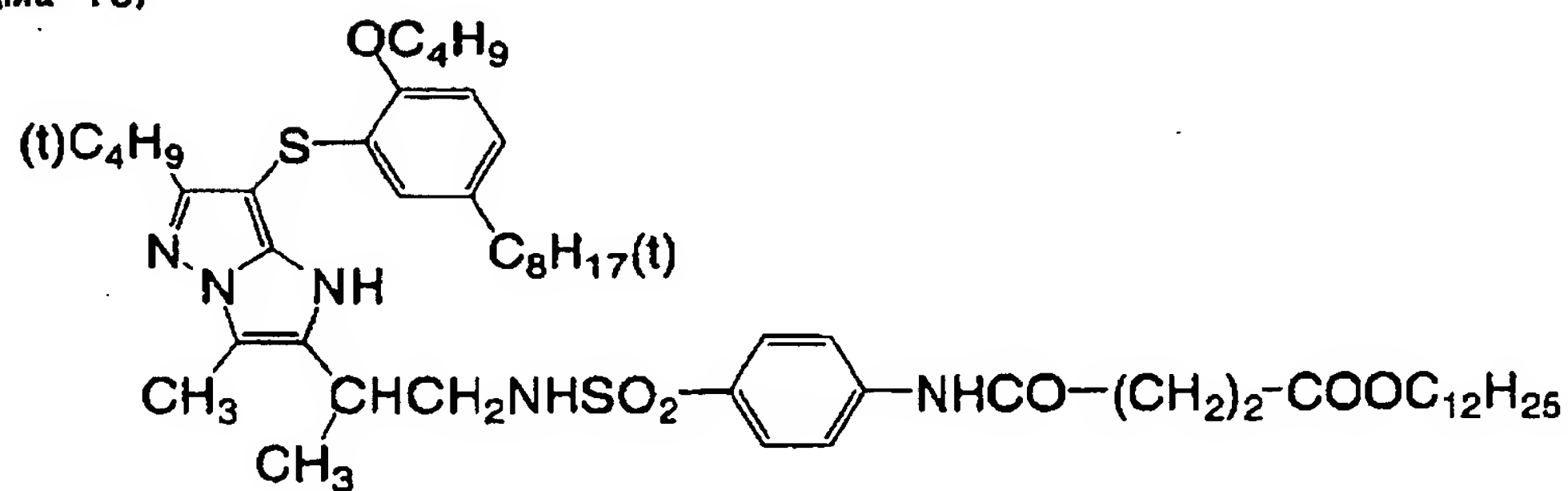
(Ma-16)



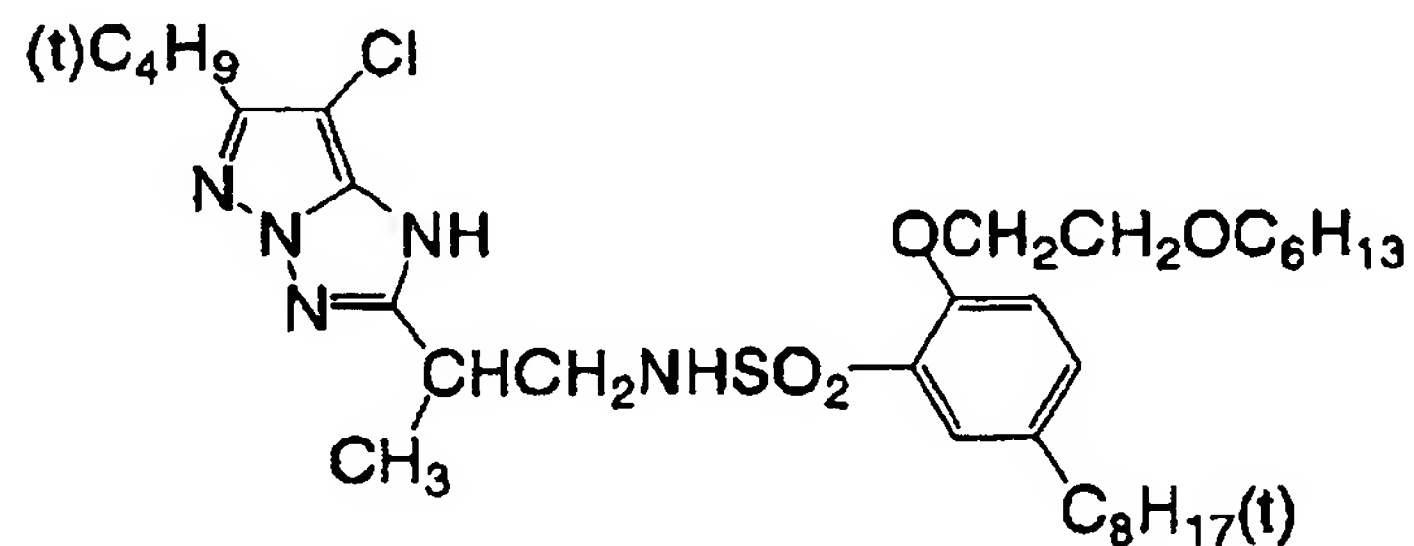
(Ma-17)



(Ma-18)

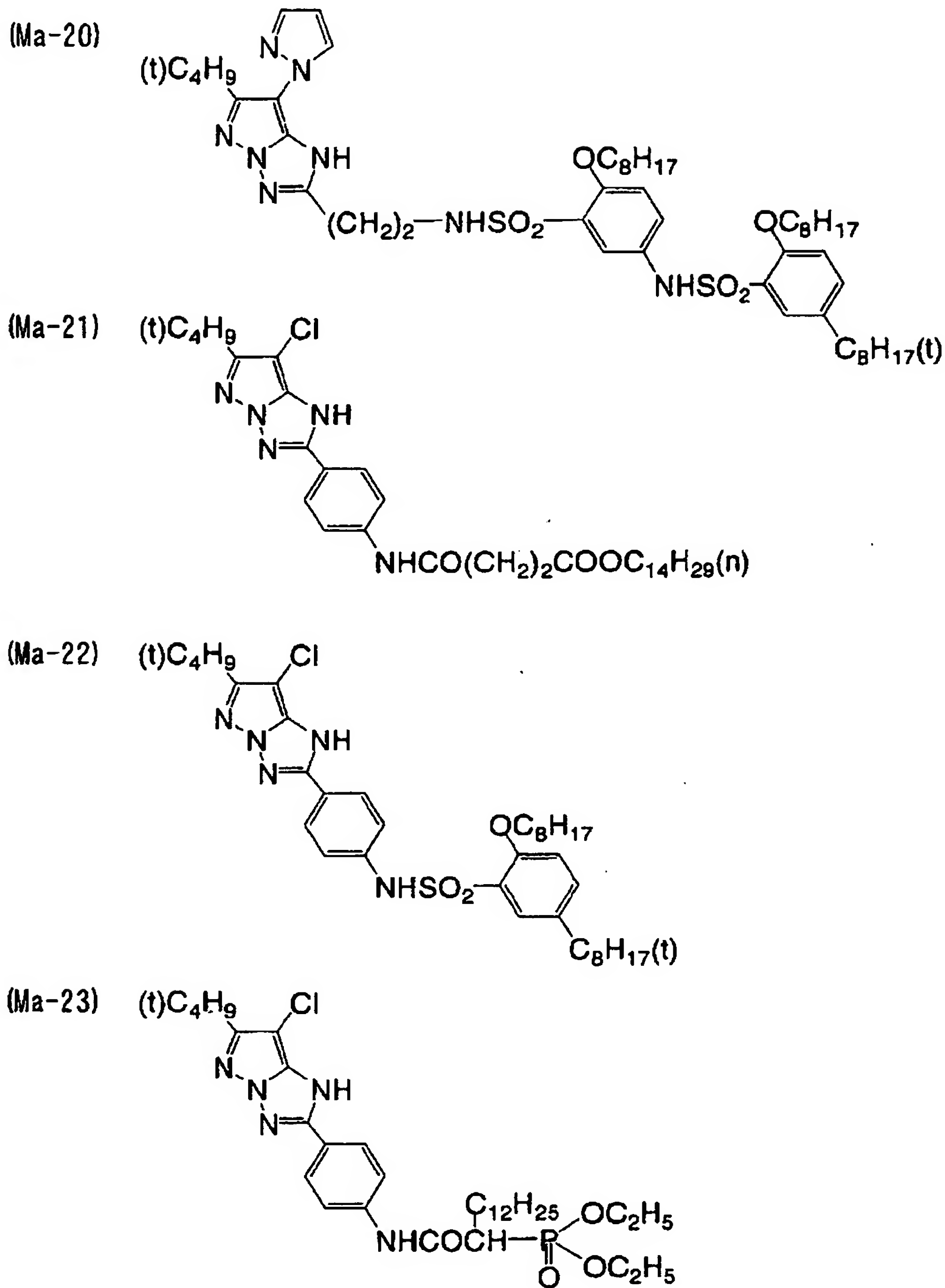


(Ma-19)



## 【0187】

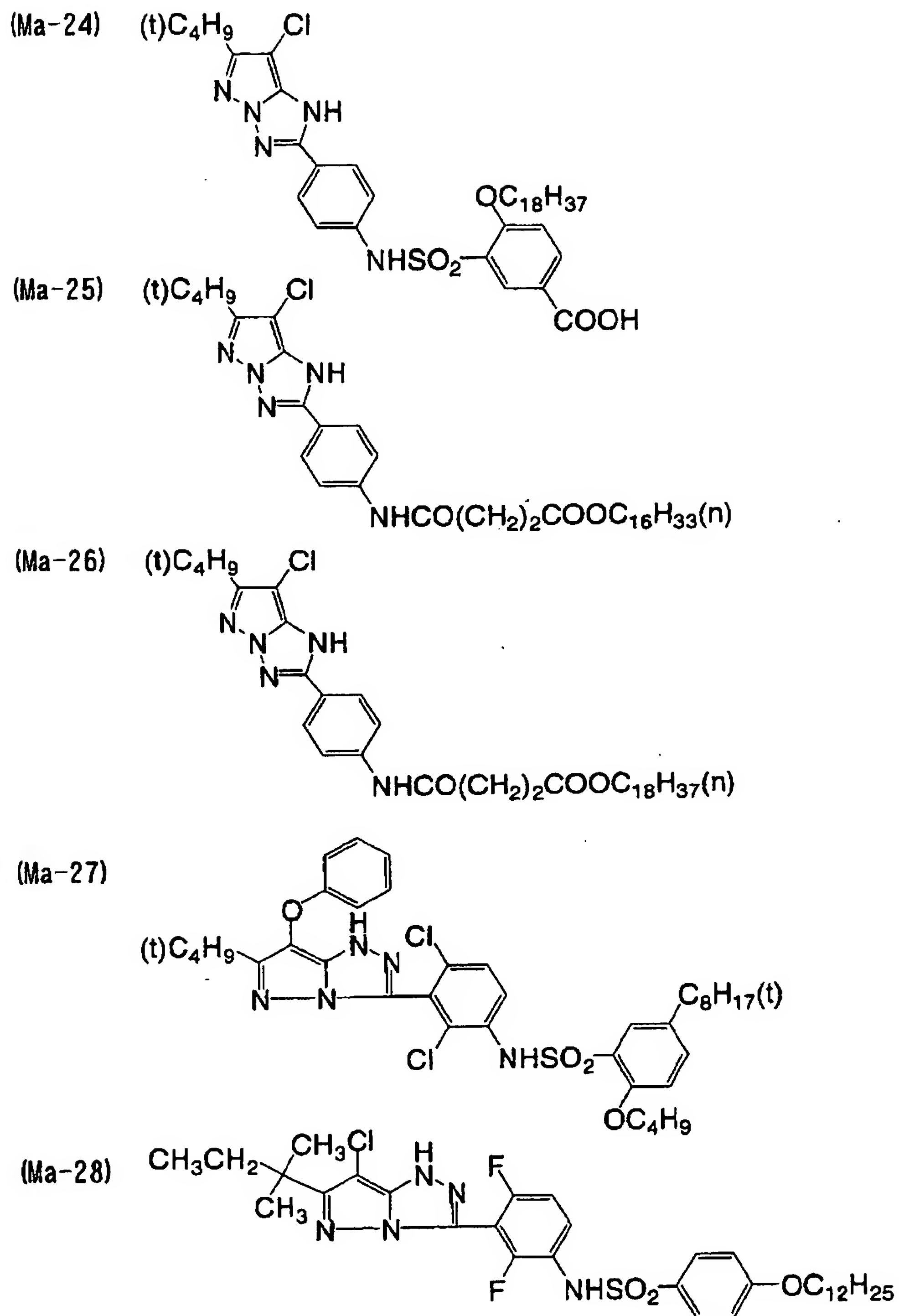
【化 28】



【 0 1 8 8 】

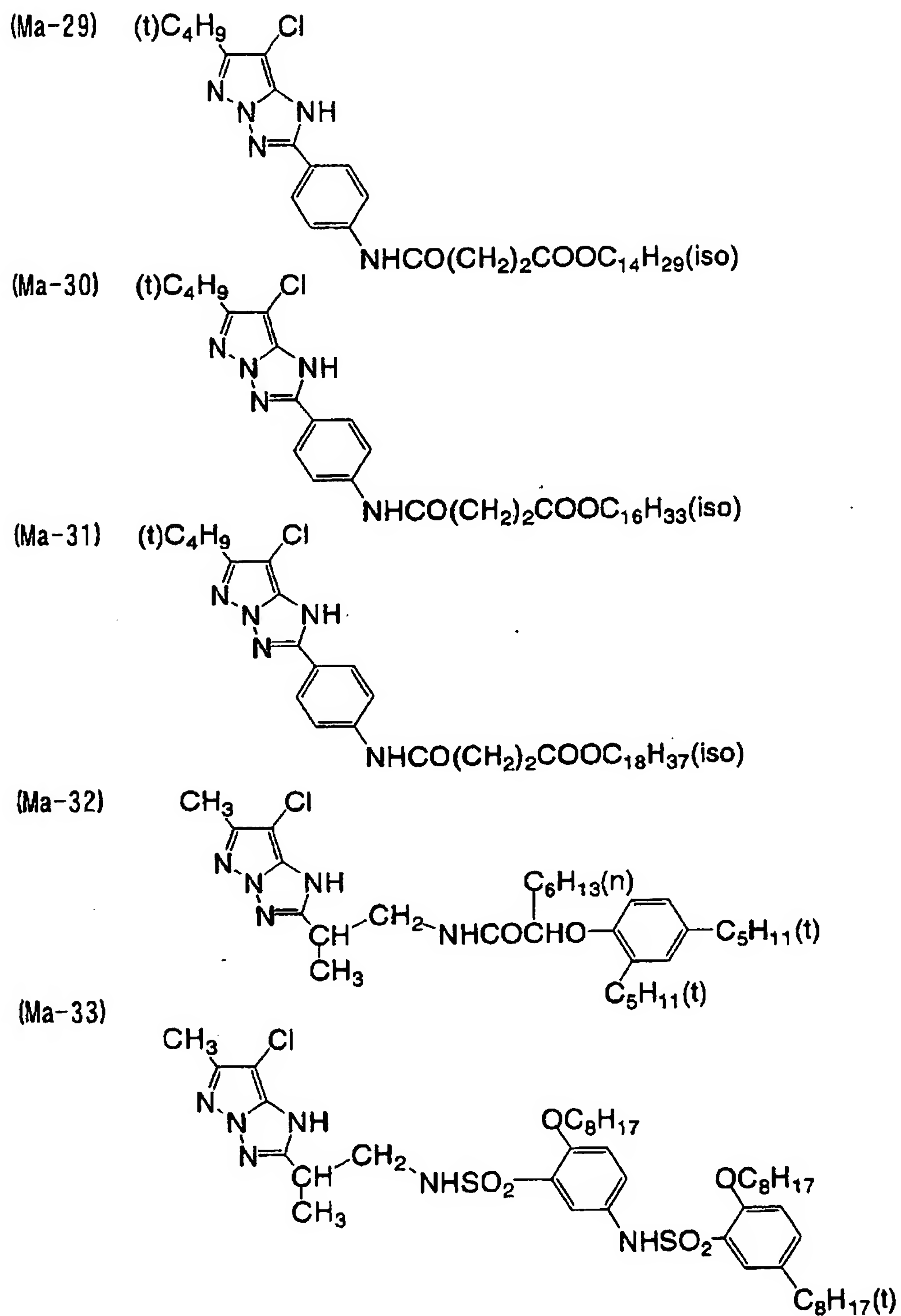


【化 29】



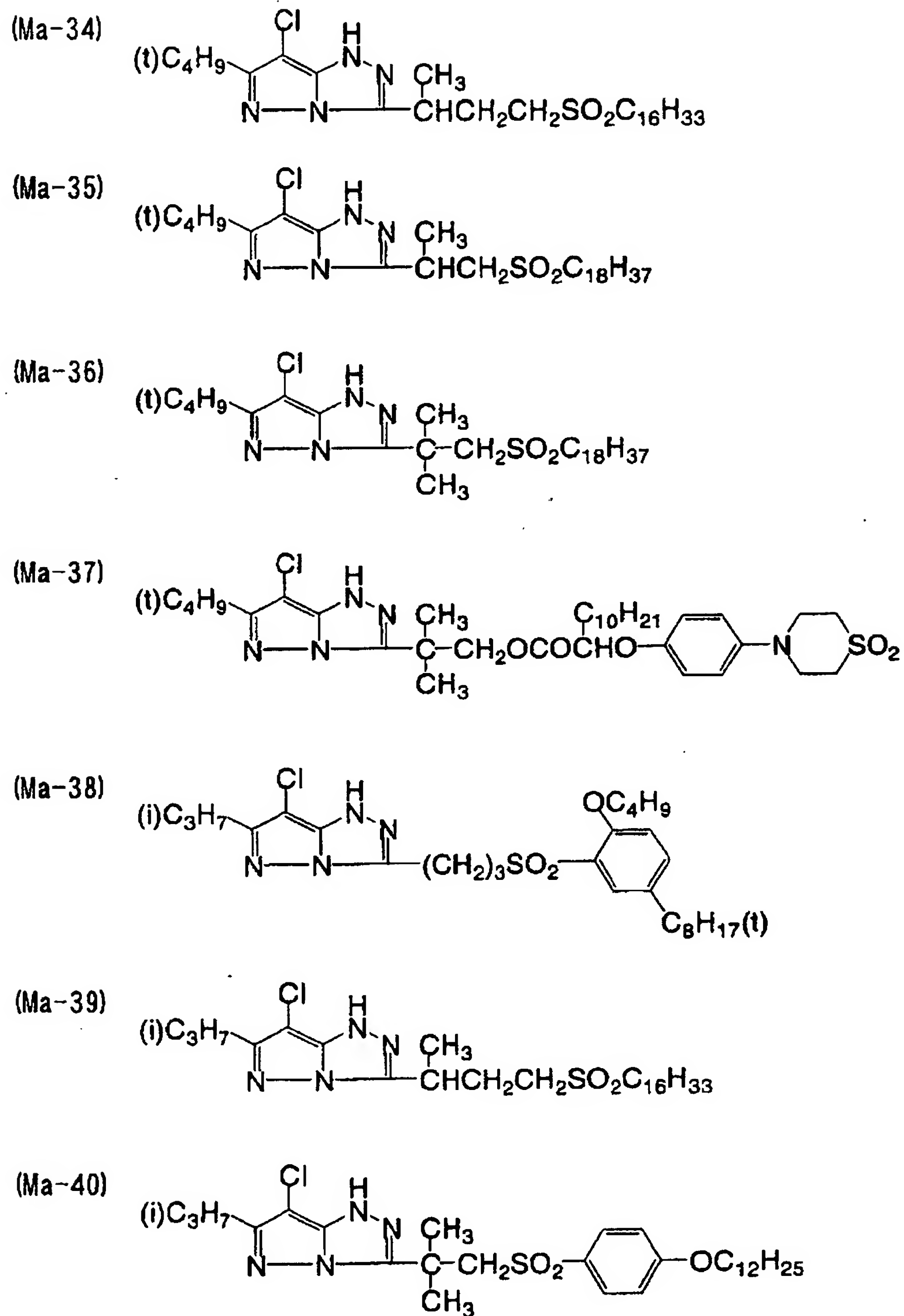
【0189】

## 【化 30】



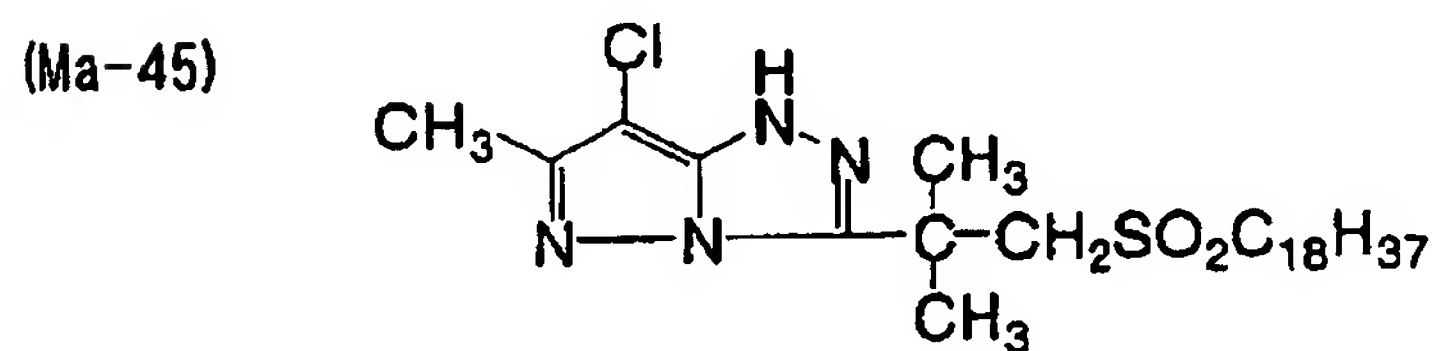
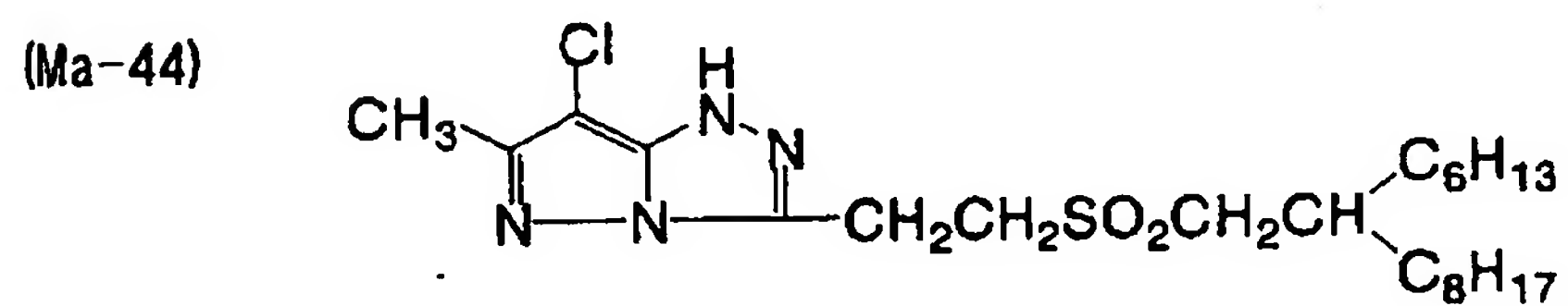
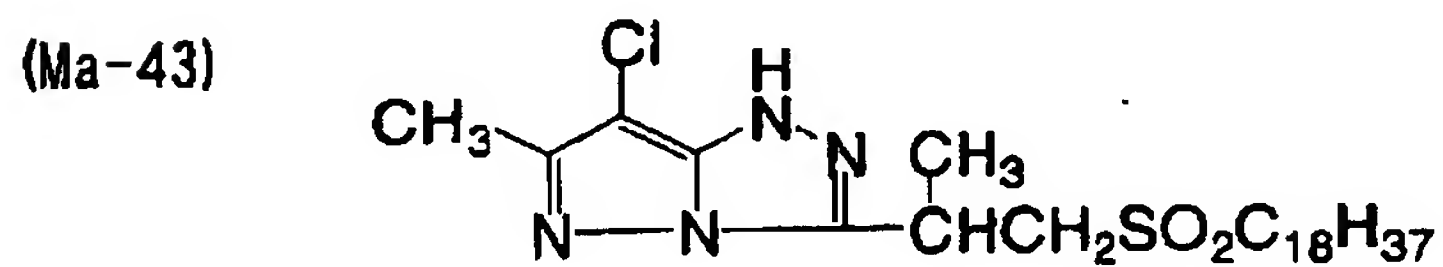
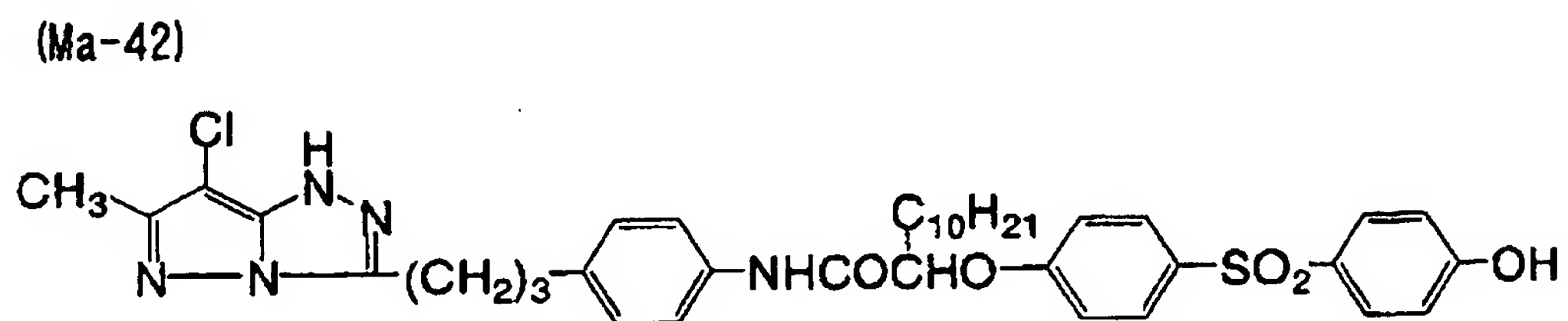
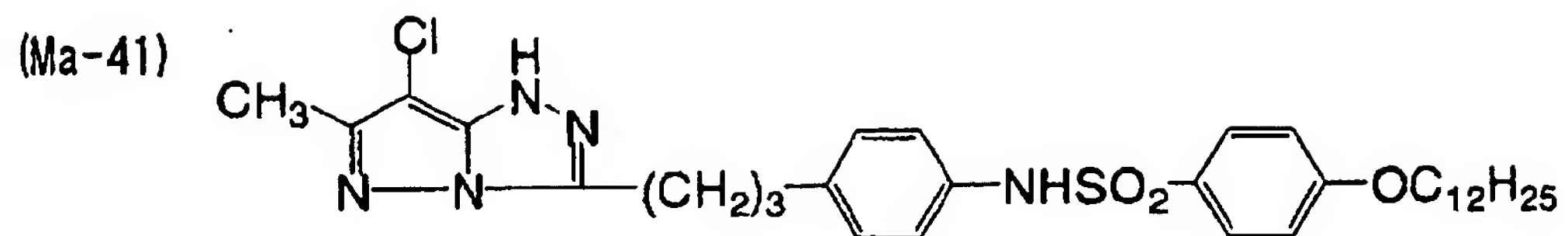
## 【0190】

## 【化 3 1】



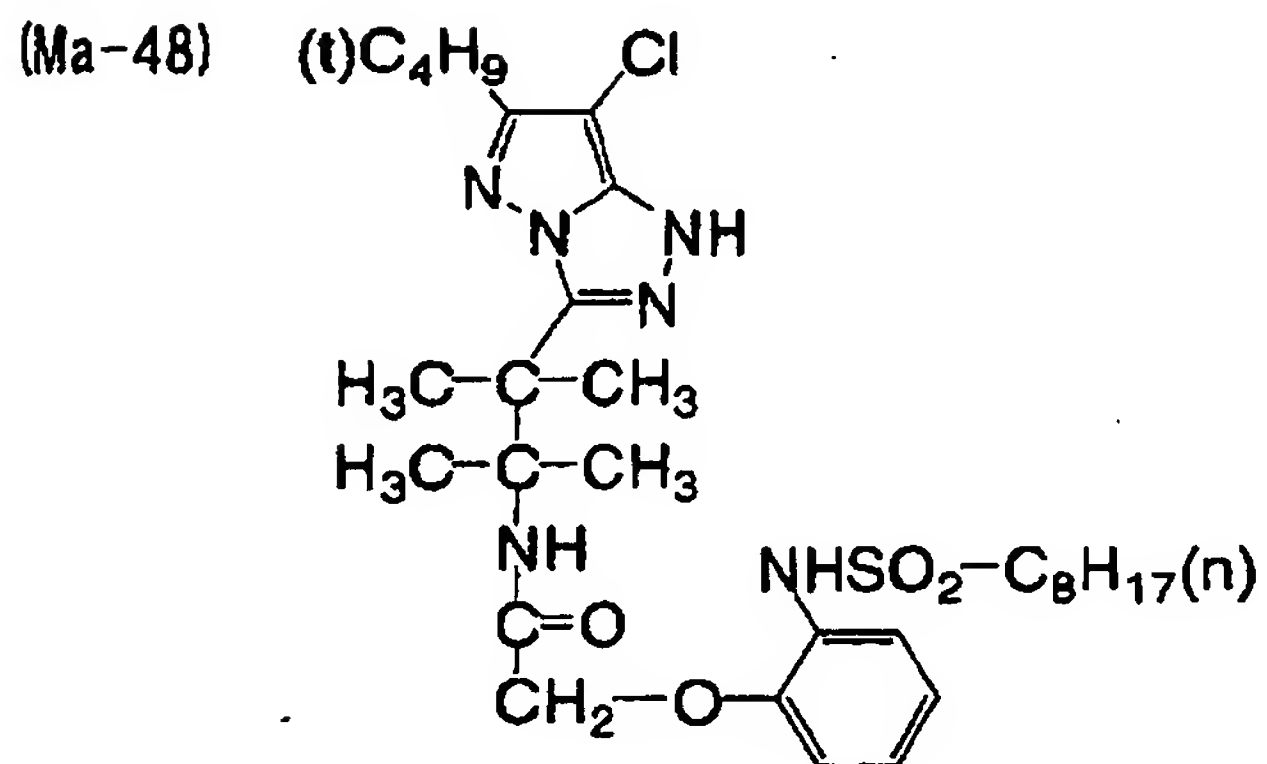
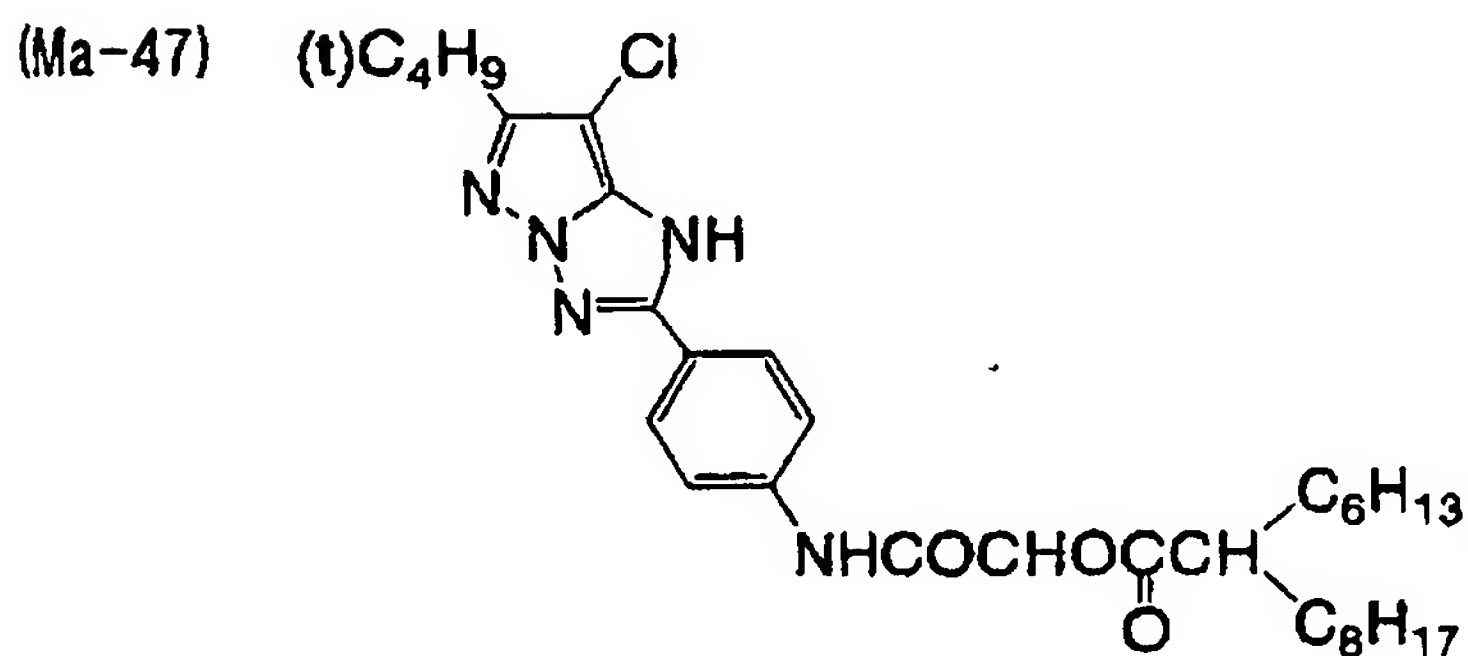
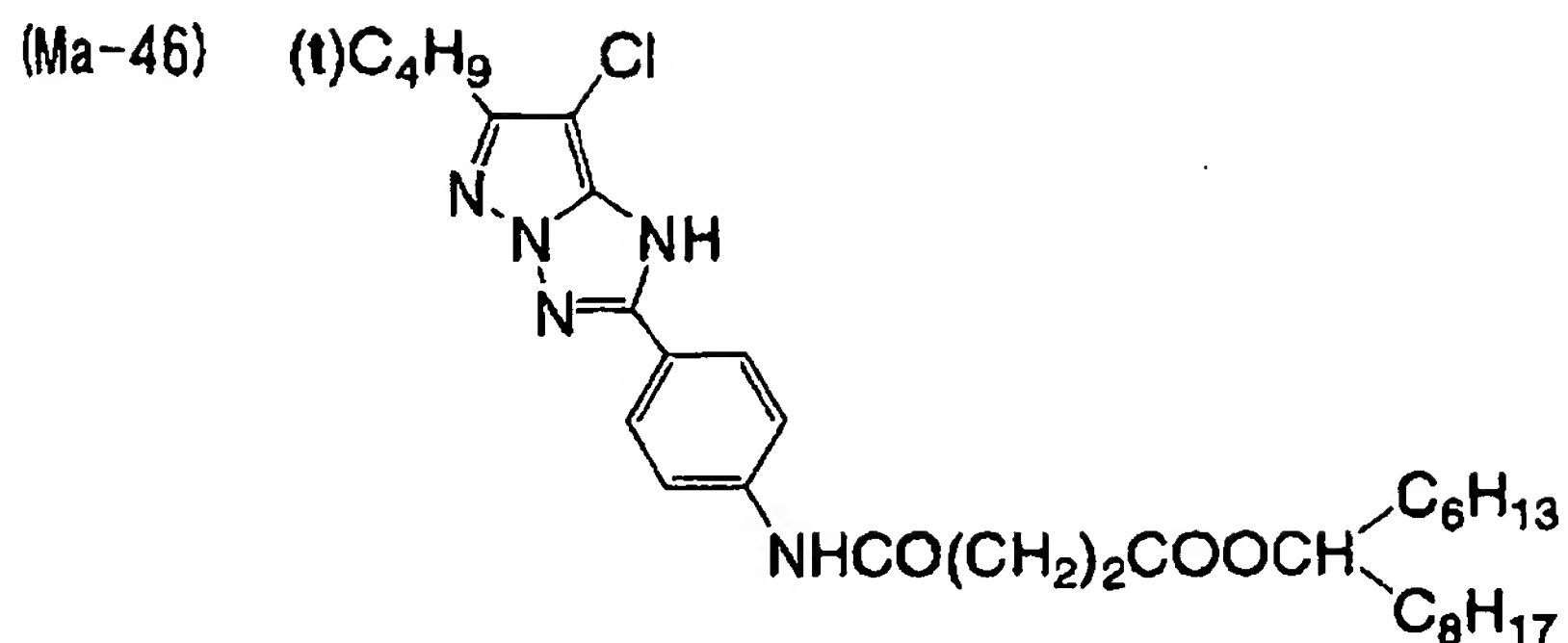
## 【 0 1 9 1 】

## 【化 3 2】



## 【 0 1 9 2 】

## 【化 3 3】



## 【0193】

ピラゾロアゾール系マゼンタカプラーである一般式 (M-I) で表される化合物は、ピラズロン型マゼンタカプラーよりも、不要なイエローやシアン成分を多く含むことがないので色純度が高く、白地の経時安定性にも良好であり、カラー画像を安定して得ることができる。

## 【0194】

感光材料に使用可能なイエロー色素形成カプラー（本明細書において、単に「イエローカプラー」という場合がある）としては、前記表中に記載の化合物の他

に、欧州特許 E P 0 4 4 7 9 6 9 A 1 号明細書に記載のアシル基に 3 ～ 5 員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラー、欧州特許 E P 0 4 8 2 5 5 2 A 1 号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカプラー、欧州公開特許第 9 5 3 8 7 0 A 1 号、同第 9 5 3 8 7 1 A 1 号、同第 9 5 3 8 7 2 A 1 号、同第 9 5 3 8 7 3 A 1 号、同第 9 5 3 8 7 4 A 1 号、同第 9 5 3 8 7 5 A 1 号等に記載のピロールー 2 又は 3 - イルもしくはインドールー 2 又は 3 - イルカルボニル酢酸アニリド系カプラー、米国特許第 5, 1 1 8, 5 9 9 号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラーが好ましく用いられる。その中でも、アシル基が 1 - アルキルシクロプロパンー 1 - カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラーの使用が好ましい。これらのカプラーは、単独あるいは併用することができる。

#### 【 0 1 9 5 】

感光材料に使用可能なカプラーは、前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下で（又は不存在下で）ローダブルラテックスポリマー（例えば米国特許第 4, 2 0 3, 7 1 6 号）に含浸させて、又は水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることが好ましい。好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第 4, 8 5 7, 4 4 9 号明細書の第 7 欄～ 1 5 欄及び国際公開 W O 8 8 / 0 0 7 2 3 号明細書の第 1 2 頁～ 3 0 頁に記載の単独重合体又は共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の上で好ましい。

#### 【 0 1 9 6 】

感光材料には、公知の混色防止剤を用いることができるが、その中でも以下に挙げる特許に記載のものが好ましい。

例えば、特開平 5 - 3 3 3 5 0 1 号に記載の高分子量のレドックス化合物、W O 9 8 / 3 3 7 6 0 号、米国特許第 4, 9 2 3, 7 8 7 号等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平 5 - 2 4 9 6 3 7 号、特開平 1 0 - 2 8 2 6 1 5 号及び独国特許第 1 9 6 2 9 1 4 2 A 1 号等に記載のホワイトカプラーを用いる



ことができる。また、特に現像液の pH を上げ、現像の迅速化を行う場合には独逸特許第 1 9 6 1 8 7 8 6 A 1 号、欧州特許第 8 3 9 6 2 3 A 1 号、欧州特許第 8 4 2 9 7 5 A 1 号、独国特許 1 9 8 0 6 8 4 6 A 1 号及び仏国特許第 2 7 6 0 4 6 0 A 1 号等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

#### 【 0 1 9 7 】

感光材料には、紫外線吸収剤としてモル吸光係数の高いトリアジン骨核を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、以下の特許に記載の化合物を用いることができる。これらは、感光性層又は／及び非感光性に好ましく添加される。例えば、特開昭 4 6 - 3 3 3 5 号、同 5 5 - 1 5 2 7 7 6 号、特開平 5 - 1 9 7 0 7 4 号、同 5 - 2 3 2 6 3 0 号、同 5 - 3 0 7 2 3 2 号、同 6 - 2 1 1 8 1 3 号、同 8 - 5 3 4 2 7 号、同 8 - 2 3 4 3 6 4 号、同 8 - 2 3 9 3 6 8 号、同 9 - 3 1 0 6 7 号、同 1 0 - 1 1 5 8 9 8 号、同 1 0 - 1 4 7 5 7 7 号、同 1 0 - 1 8 2 6 2 1 号、独国特許第 1 9 7 3 9 7 9 7 A 号、欧州特許第 7 1 1 8 0 4 A 号及び特表平 8 - 5 0 1 2 9 1 号等に記載されている化合物を使用できる。

#### 【 0 1 9 8 】

感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独であるいはゼラチンとともに用いることができる。好ましいゼラチンとしては、鉄、銅、亜鉛、マンガンの不純物として含有される重金属は、好ましくは 5 p p m 以下、更に好ましくは 3 p p m 以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは 2 0 m g / m<sup>2</sup> 以下、更に好ましくは 1 0 m g / m<sup>2</sup> 以下、最も好ましくは 5 m g / m<sup>2</sup> 以下である。

#### 【 0 1 9 9 】

感光材料には、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の黴や細菌を防ぐために、特開昭 6 3 - 2 7 1 2 4 7 号公報に記載のような防菌・防黴剤を添加するのが好ましい。さらに、感光材料の被膜 pH は 4 . 0 ~ 7 . 0 が好ましく、より好ましくは 4 . 0 ~ 6 . 5 である。

#### 【 0 2 0 0 】

感光材料には、塗布安定性向上、静電気発生防止、帯電量調節等の点から界面

活性剤を添加することができる。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平 5 - 3 3 3 4 9 2 号に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としてはフッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有界面活性剤を好ましく用いることができる。これらのフッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、従来公知の他の界面活性剤と併用してもかまわないが、好ましくは従来公知の他の界面活性剤との併用である。これらの界面活性剤の感光材料への添加量は特に限定されるものではないが、一般的には、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ g} / \text{m}^2$ 、好ましくは  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ g} / \text{m}^2$ 、更に好ましくは  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ g} / \text{m}^2$  である。

#### 【 0 2 0 1 】

感光材料は、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、カラー反転フィルム、カラー反転印画紙、カラー印画紙等に用いられるが、中でもカラー印画紙として用いるのが好ましい。

感光材料に使用可能な写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルローストリアセテートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透過フィルム、更には 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸 (N D C A) とエチレングリコール (E G) とのポリエステルや N D C A とテレフタル酸と E G とのポリエステル等に磁性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。反射型支持体としては特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層 (ラミネート層) の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

#### 【 0 2 0 2 】

更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、蛍光増白剤は感材の親水性コロイド層中に分散してもよい。蛍光増白剤として、好しくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系が用いる事ができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。耐水性樹脂層中に含有する蛍光増白剤の具体例と

しては、例えば、4, 4'-ビス（ベンゾオキサゾリル）スチルベンや4, 4'-ビス（5-メチルベンゾオキサゾリル）スチルベンおよびこれらの混合物などが挙げられる。使用量は、特に限定されないが、好ましくは $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して0.0005～3質量%であり、更に好ましくは0.001～0.5質量%である。

### 【0203】

反射型支持体としては、透過型支持体、または上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでもよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性または第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

### 【0204】

反射支持体としてさらに好ましくは、ハロゲン化銀乳剤層を設ける側の紙基体上に微小空孔を有するポリオレフィン層を有しているものが挙げられる。ポリオレフィン層は多層から成っていてもよく、その場合、好ましくはハロゲン化銀乳剤層側のゼラチン層に隣接するポリオレフィン層は微小空孔を有さず（例えばポリプロピレン、ポリエチレン）、紙基体上に近い側に微小空孔を有するポリオレフィン（例えばポリプロピレン、ポリエチレン）から成るものがより好ましい。紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層もしくは一層のポリオレフィン層の密度は $0.40 \sim 1.0 \text{ g/ml}$ であることが好ましく、 $0.50 \sim 0.7 \text{ g/ml}$ がより好ましい。また、紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層もしくは一層のポリオレフィン層の厚さは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $15 \sim 70 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。また、ポリオレフィン層と紙基体の厚さの比は $0.05 \sim 0.2$ が好ましく、 $0.1 \sim 0.15$ がさらに好ましい。

### 【0205】

また、上記紙基体の写真構成層とは逆側（裏面）にポリオレフィン層を設けることも、反射支持体の剛性を高める点から好ましく、この場合、裏面のポリオレフィン層は表面が艶消しされたポリエチレン又はポリプロピレンが好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。裏面のポリオレフィン層は $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましく、さらに密度が $0.7 \sim 1.1 \text{ g/ml}$ であ

ることが好ましい。本発明の反射支持体において、紙基体上に設けるポリオレフィン層に関する好ましい態様については、特開平 1 0 - 3 3 3 2 7 7 号、同 1 0 - 3 3 3 2 7 8 号、同 1 1 - 5 2 5 1 3 号、同 1 1 - 6 5 0 2 4 号、E P 0 8 8 0 0 6 5 号、及び E P 0 8 8 0 0 6 6 号に記載されている例が挙げられる。

### 【 0 2 0 6 】

#### [ 実施例 1 ]

#### 1. 感光材料試料の作製

##### (青感層乳剤 A の調製)

5. 7 質量%の脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水 1. 0 6 リットルに N a C l の 1 0 % 溶液を 4 6. 3 を加え、さらに  $H_2SO_4$  (1 N) を 4 6. 4 % を添加し、さらに (X) で示される化合物を 0. 0 1 2 g 添加した後に 6 0 °C にを液温度を調整したところで、高速攪拌を行いながら、直ちに硝酸銀 0. 1 モルと N a C l 0. 1 モルを 1 0 分間かけて反応容器中に添加した。引き続き、1. 5 モルの硝酸銀と N a C l 溶液を 6 0 分間かけて初期添加速度に対し最終添加速度が、4 倍になるように流量加速法で添加した。次に、0. 2 モル%の硝酸銀と N a C l 溶液を一定添加速度で、6 分間かけて添加した。このとき、N a C l 溶液には、 $K_3IrCl_5(H_2O)$  を全銀量に対して  $5 \times 10^{-7}$  モルになる量添加して、アコ化イリジウムを粒子中にドーピングした。

### 【 0 2 0 7 】

さらに 0. 2 モルの硝酸銀と 0. 1 8 モルの N a C l 並びに 0. 0 2 モルの K B r 溶液を 6 分間かけて添加した。このときハロゲン水溶液中に、全銀量に対して  $0. 5 \times 10^{-5}$  モルに相当する  $K_4Ru(CN)_6$  と  $K_4Fe(CN)_6$  を各々溶解してハロゲン化銀粒子に添加した。

### 【 0 2 0 8 】

また、この最終段の粒子成長中に、全銀量に対し、0. 0 0 1 モルに相当する K I 水溶液を反応容器中に 1 分間かけて添加した。添加開始の位置は、全粒子形成の 9 3 % が終了した時点から開始した。

### 【 0 2 0 9 】

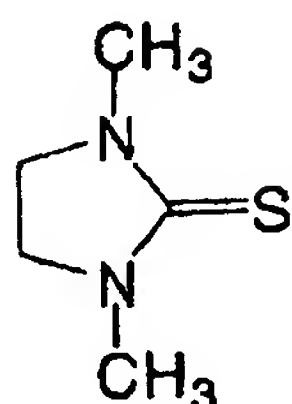
その後 4 0 °C にて化合物 (Y) の沈降剤を加え、p H を 3. 5 付近に調整して

脱塩、水洗を行った。

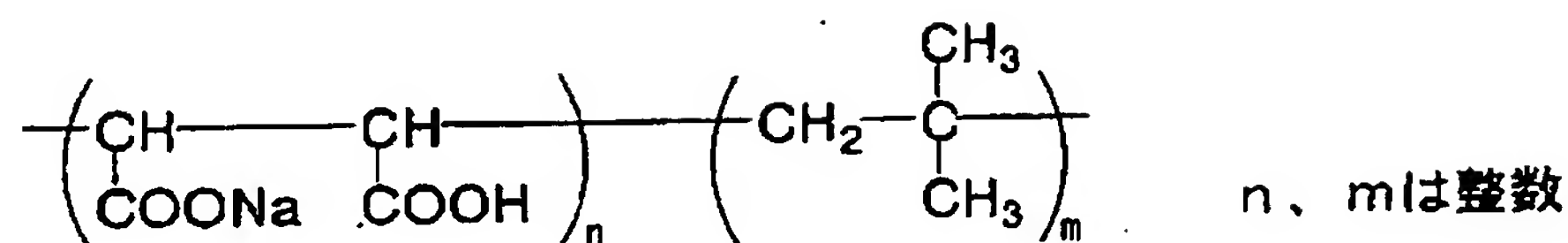
【0210】

【化34】

化合物 X



化合物 Y



【0211】

脱塩水洗後の乳剤に、脱イオンゼラチンと NaCl 水溶液、並びに NaOH 水溶液を加え、50℃に昇温して pAg 7.6、pH 5.6 に調整した。

このようにして、塩化銀 98.9 モル%、臭化銀 1 モル%、沃化銀 0.1 モル% のハロゲン組成からなる、平均辺長 0.70 μm、辺長の変動係数 8% のハロゲン化銀立方体粒子を含むゼラチン得た。

【0212】

上記乳剤粒子を 60℃に維持して、分光増感色素-1 および 2 をそれぞれ  $2.5 \times 10^{-4}$  モル / Ag モルと  $2.0 \times 10^{-4}$  モル / Ag モル添加した。さらに、チオスルホン酸化合物-1 を  $1 \times 10^{-5}$  モル / Ag モル添加し、平均粒子径 0.05 μm の臭化銀 90 モル% 塩化銀 10 モル% で六塩化イリジウムをドーブした微粒子乳剤を添加して、10 分間熟成した。さらに平均粒子径 0.05 μm の臭化銀 40 モル% 塩化銀 60 モル% の微粒子を添加し 10 分間熟成した。微粒子は溶解し、これによりホストの立方体粒子の臭化銀含有率は、1.3 モルに増加した。また六塩化イリジウムは、 $1 \times 10^{-7}$  モル / Ag モルドーブされた。

【0213】

引き続き、チオ硫酸ナトリウム  $1 \times 10^{-5}$  モル / Ag モルと金増感剤-1 を 2

$\times 10^{-5}$ モルを添加した。そして直ちに、 $60^{\circ}\text{C}$ に昇温し、引き続き40分間熟成し、そののち $50^{\circ}\text{C}$ に降温した。降温後直ちに、メルカプト化合物-1, 2をそれぞれ $6 \times 10^{-4}$ モル/A gモルになるように添加した。こののち10分間の熟成後、KBr水溶液を銀に対して、0.008モルになるように添加し、10分間の熟成後、降温して収納した。

この様にして、高感側乳剤A-1を作製した。

#### 【0214】

上記乳剤調製方法と粒子形成中の温度以外は、まったく同様にして、平均辺長 $0.55\mu\text{m}$ 、辺長の変動係数9%の立方体粒子を形成した。粒子形成中の温度は、 $55^{\circ}\text{C}$ であった。

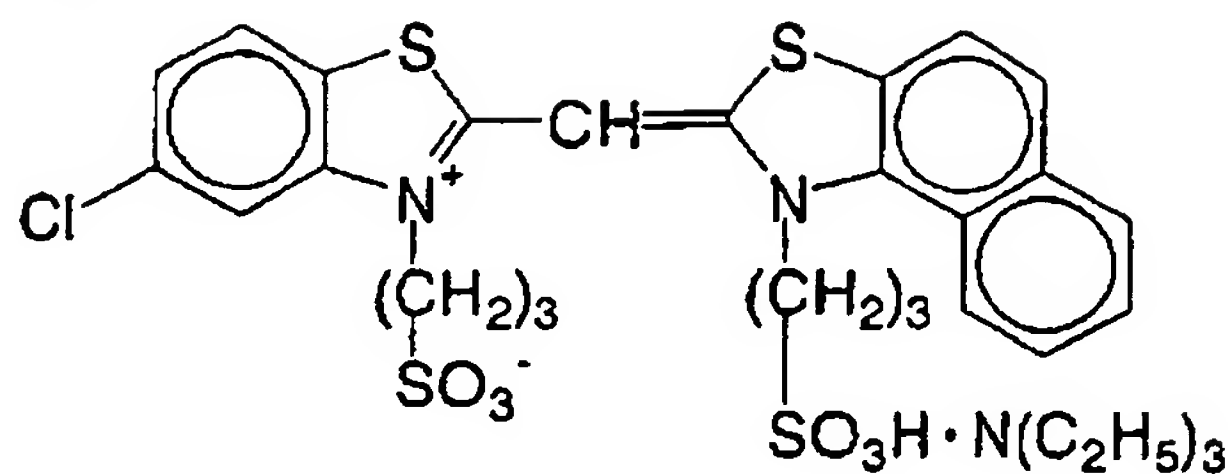
分光増感ならびに化学増感は、比表面積を合わせる補正（辺長比 $0.7/0.55 = 1.27$ 倍）を行なった量で実施し、低感度側乳剤A-2を調製した。

#### 【0215】

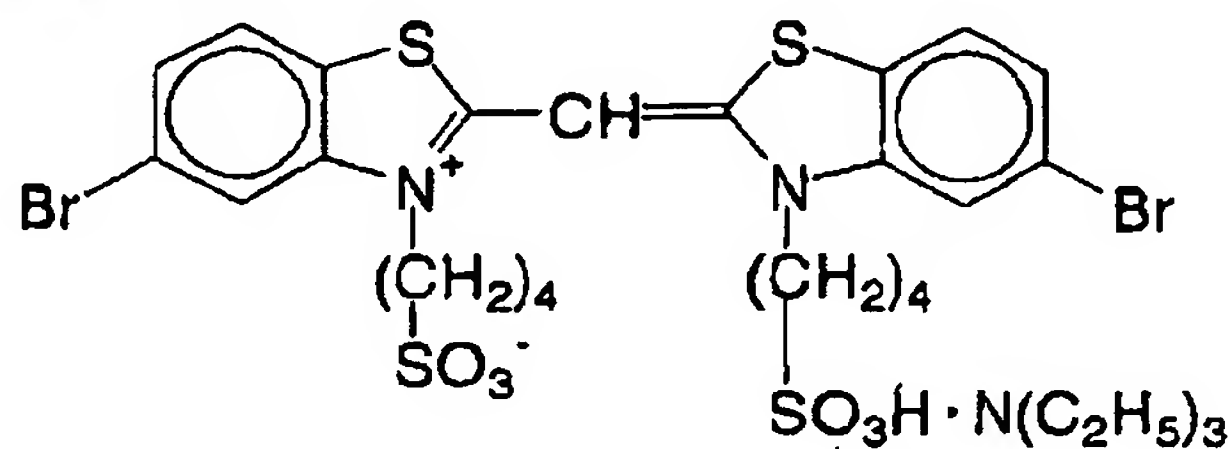


## 【化 3 5】

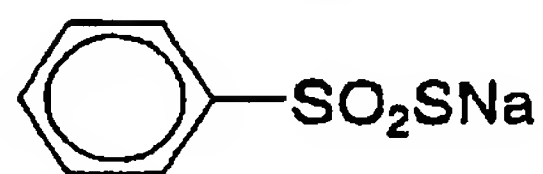
分光増感色素-1



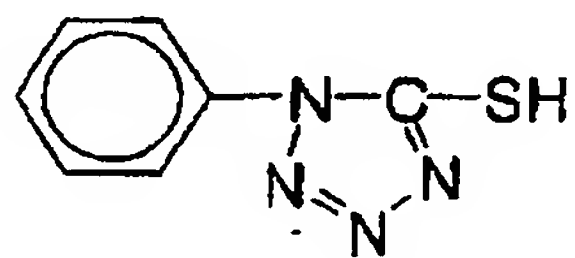
分光増感色素-2



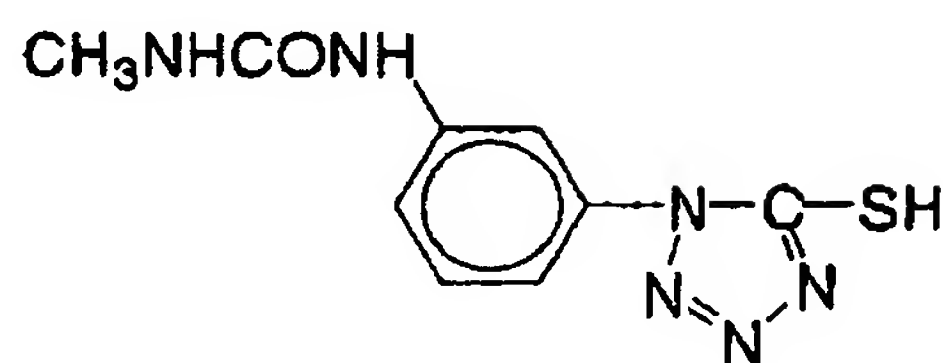
チオスルホン酸化合物-1



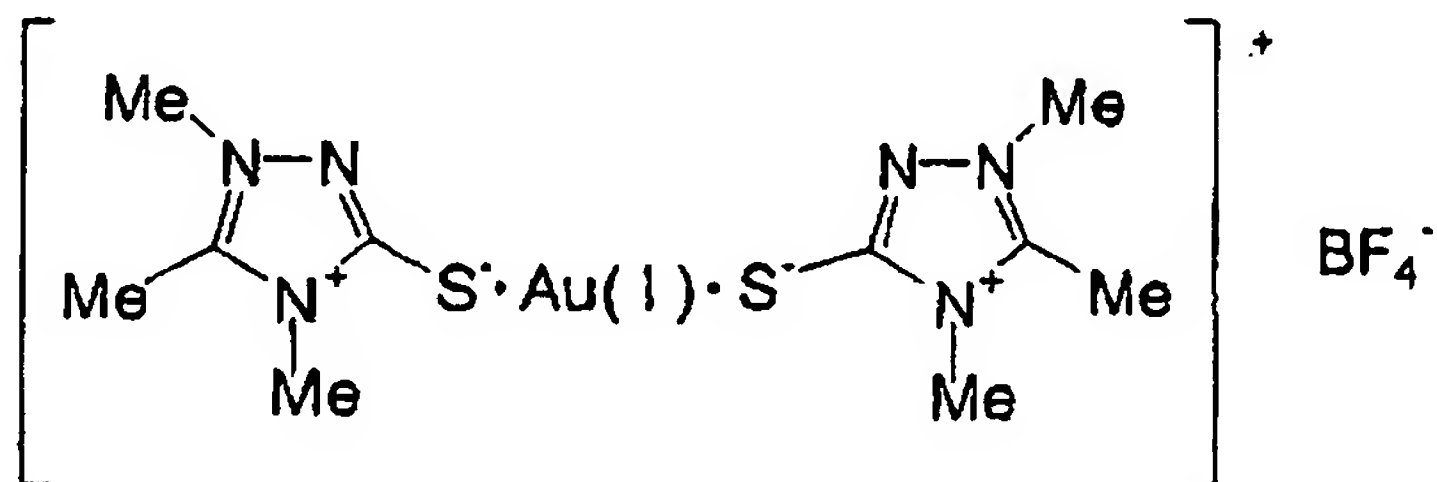
メルカプト化合物-1



メルカプト化合物-2



金増感剤-1



## 【0216】

(青感層乳剤Bの調製)

乳剤 A—1 の乳剤調製条件の中で、粒子形成時の温度を 6 8℃にする事で、粒子サイズを平均辺長 0. 8 5  $\mu$  m にした。辺長の変動係数は、1 2 % である。また粒子形成最終段のヨウドイオン導入を止め C 1 イオンに置き換えた。従って粒子形成時終了時のハロゲン組成は、塩化銀 9 9 モル% 臭化銀 1 モル% である。

分光増感色素—1 および分光増感色素—2 の添加量は、乳剤 A—1 調製時の 1. 2 5 倍にした。チオスルホン酸化合物—1 は等量使用した。

#### 【0 2 1 7】

化学増感は、以下の様に変更した。

平均粒子径 0. 0 5  $\mu$  m の臭化銀 9 0 モル% 塩化銀 1 0 モル% で六塩化イリジウムをドーブした微粒子乳剤を添加して、1 0 分間熟成した。さらに平均粒子径 0. 0 5  $\mu$  m の臭化銀 4 0 モル% 塩化銀 6 0 モル% の微粒子を添加し 1 0 分間熟成した。微粒子は溶解し、これによりホストの立方体粒子の臭化銀含有率は、2. 0 モル% に増加した。また六塩化イリジウムは、 $2 \times 10^{-7}$  モル / A g モルドーブされた。

#### 【0 2 1 8】

引き続き、チオ硫酸ナトリウム  $1 \times 10^{-5}$  モル / A g モルを添加した。そして直ちに、5 5℃に昇温し、引き続き 7 0 分間熟成し、そののち 5 0℃に降温した。金増感剤は、添加しなかった。降温後直ちに、メルカプト化合物—1, 2 をそれぞれ  $4 \times 10^{-4}$  モル / A g モルになるように添加した。こののち 1 0 分間の熟成後、K B r 水溶液を銀に対して、0. 0 1 0 モルになるように添加し、1 0 分間の熟成後、降温して収納した。

この様にして高感側乳剤 B—1 を作製した。

#### 【0 2 1 9】

乳剤 B—1 と同様にして、ただし粒子形成時の温度を下げることで、平均辺長 0. 6 8  $\mu$  m 辺長の変動係数 1 2 % の粒子を形成した。

分光増感、化学増感剤は、表面積の比率を考慮して乳剤 B—1 に対し、1. 2 5 倍とし、低感側乳剤 B—2 を作製した。

#### 【0 2 2 0】

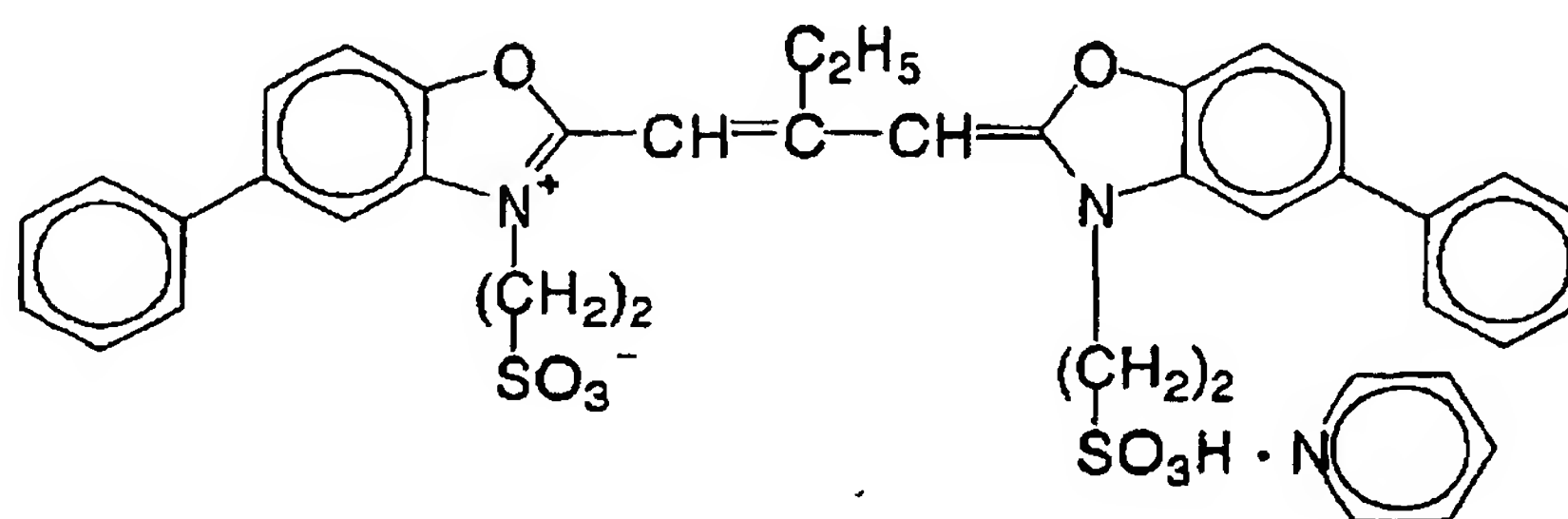
(緑感層乳剤 C の調製)

乳剤 A-1 と粒子形成時の温度を下げ並びに増感色素の種類を下記のごとく変える以外は、乳剤 A-1、2 の調製条件と同様にして高感側乳剤 C-1、低感側乳剤 C-2 を作製した。

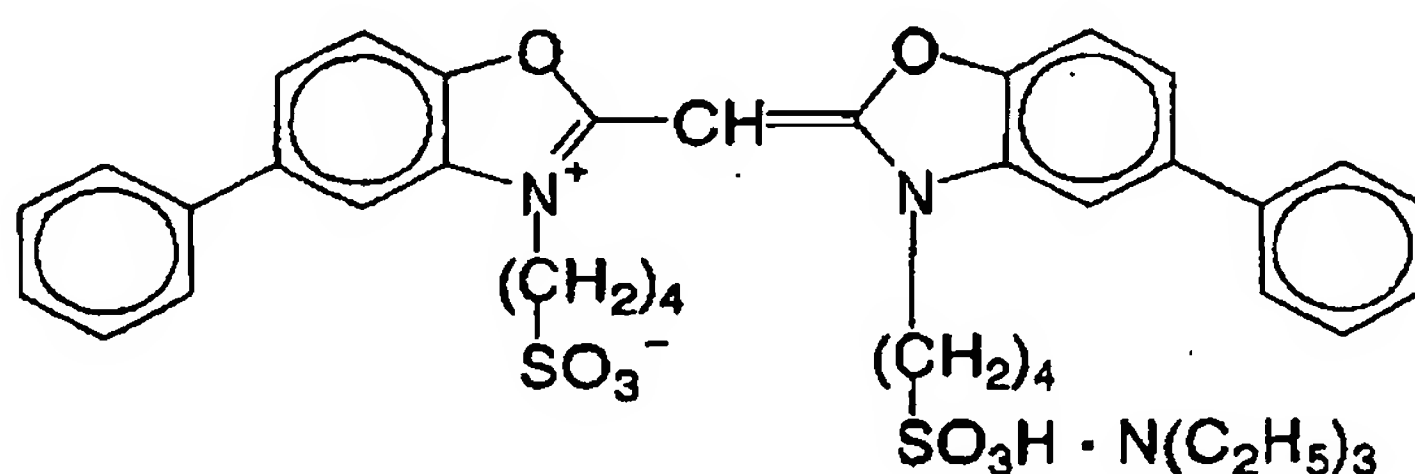
【0221】

【化36】

(増感色素 D)



(増感色素 E)



【0222】

粒子サイズは高感側が、平均辺長  $0.40\ \mu\text{m}$ 、低感側が、平均辺長  $0.30\ \mu\text{m}$  である。その変動係数は、いずれも 8% であった。

増感色素 D をハロゲン化銀 1 モル当り、大サイズ乳剤に対しては  $3.0 \times 10^{-4}$  モル、小サイズ乳剤に対しては  $3.6 \times 10^{-4}$  モル、また、増感色素 E をハロゲン化銀 1 モル当り、大サイズ乳剤に対しては  $4.0 \times 10^{-5}$  モル、小サイズ乳剤に対しては  $7.0 \times 10^{-5}$  モル添加した。

【0223】

(緑感層乳剤 D の調製)

乳剤 B-1 と粒子形成時の温度を下げ並びに増感色素の種類を下記のごとく変える以外は、乳剤 B-1、2 の調製条件と同様にして高感側乳剤 D-1、低感側乳剤 D-2 を作製した。

粒子サイズは高感側が、平均辺長  $0.50\ \mu\text{m}$ 、低感側が、平均辺長  $0.40\ \mu\text{m}$ 、辺長の変動係数は、いずれも  $10\%$  である。

増感色素 D をハロゲン化銀 1 モル当り、大サイズ乳剤に対しては  $4.0 \times 10^{-4}$  モル、小サイズ乳剤に対しては  $4.5 \times 10^{-4}$  モル、また、増感色素 E をハロゲン化銀 1 モル当り、大サイズ乳剤に対しては  $5.0 \times 10^{-5}$  モル、小サイズ乳剤に対しては  $8.8 \times 10^{-5}$  モル添加した。

#### 【0224】

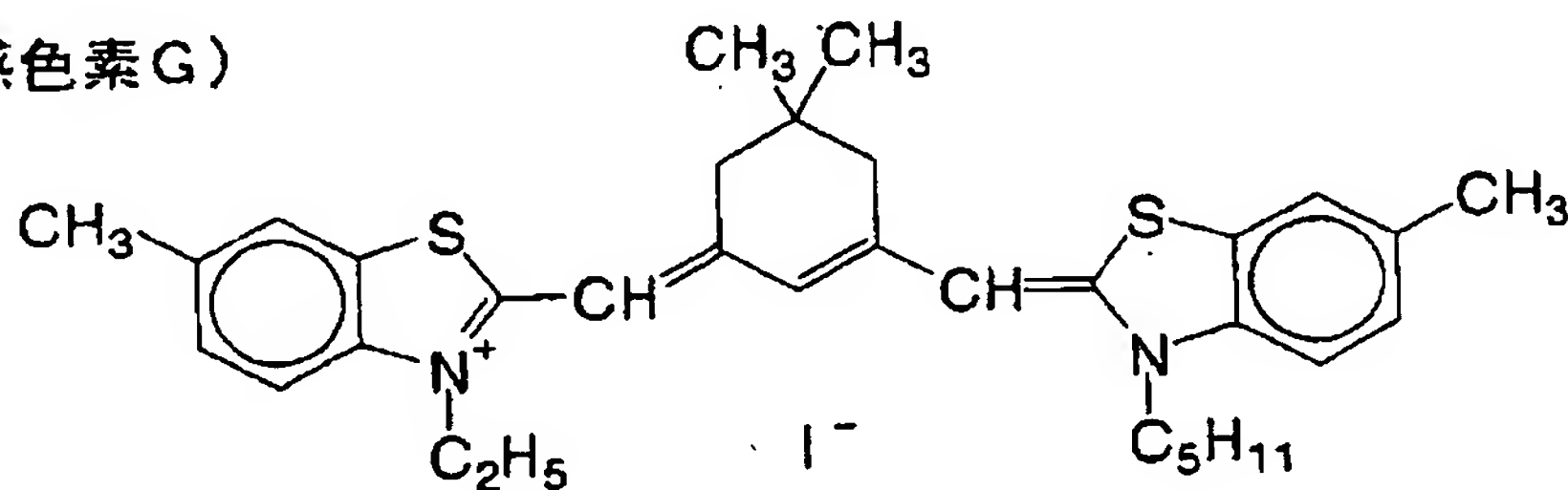
(赤感層乳剤 E の調製)

乳剤 A-1 と粒子形成時の温度を下げ並びに増感色素の種類を下記のごとく変える以外は、乳剤 A-1、2 の調製条件と同様にして高感側乳剤 E-1、低感側乳剤 E-2 を作製した。

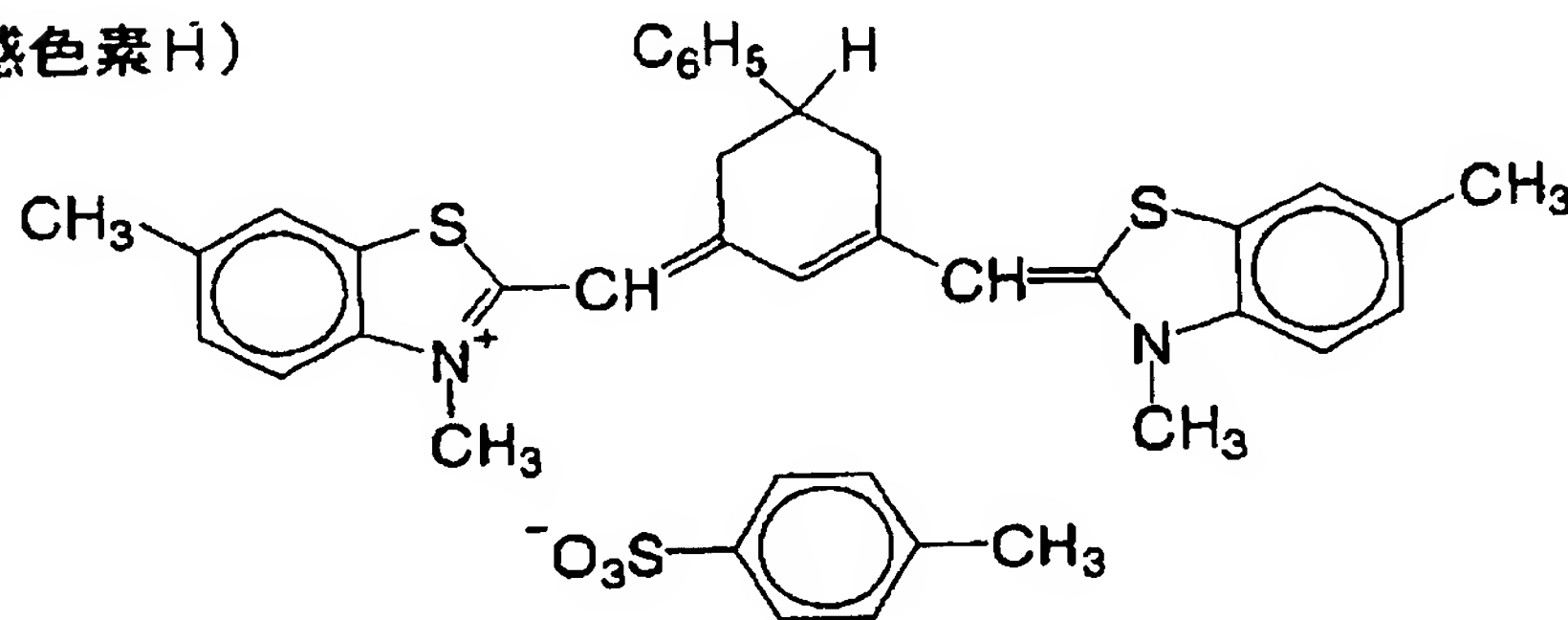
#### 【0225】

【化 37】

(増感色素 G)



(増感色素 H)



#### 【0226】

粒子サイズは高感側が、平均辺長  $0.38\ \mu\text{m}$ 、低感側が、平均辺長  $0.32\ \mu\text{m}$  であり、辺長の変動係数は、各々  $9\%$  と  $10\%$  であった。

増感色素 G および H をそれぞれ、ハロゲン化銀 1 モル当り、大サイズ乳剤に対

しては  $8.0 \times 10^{-5}$  モル、小サイズ乳剤に対しては  $10.7 \times 10^{-5}$  モル添加した。

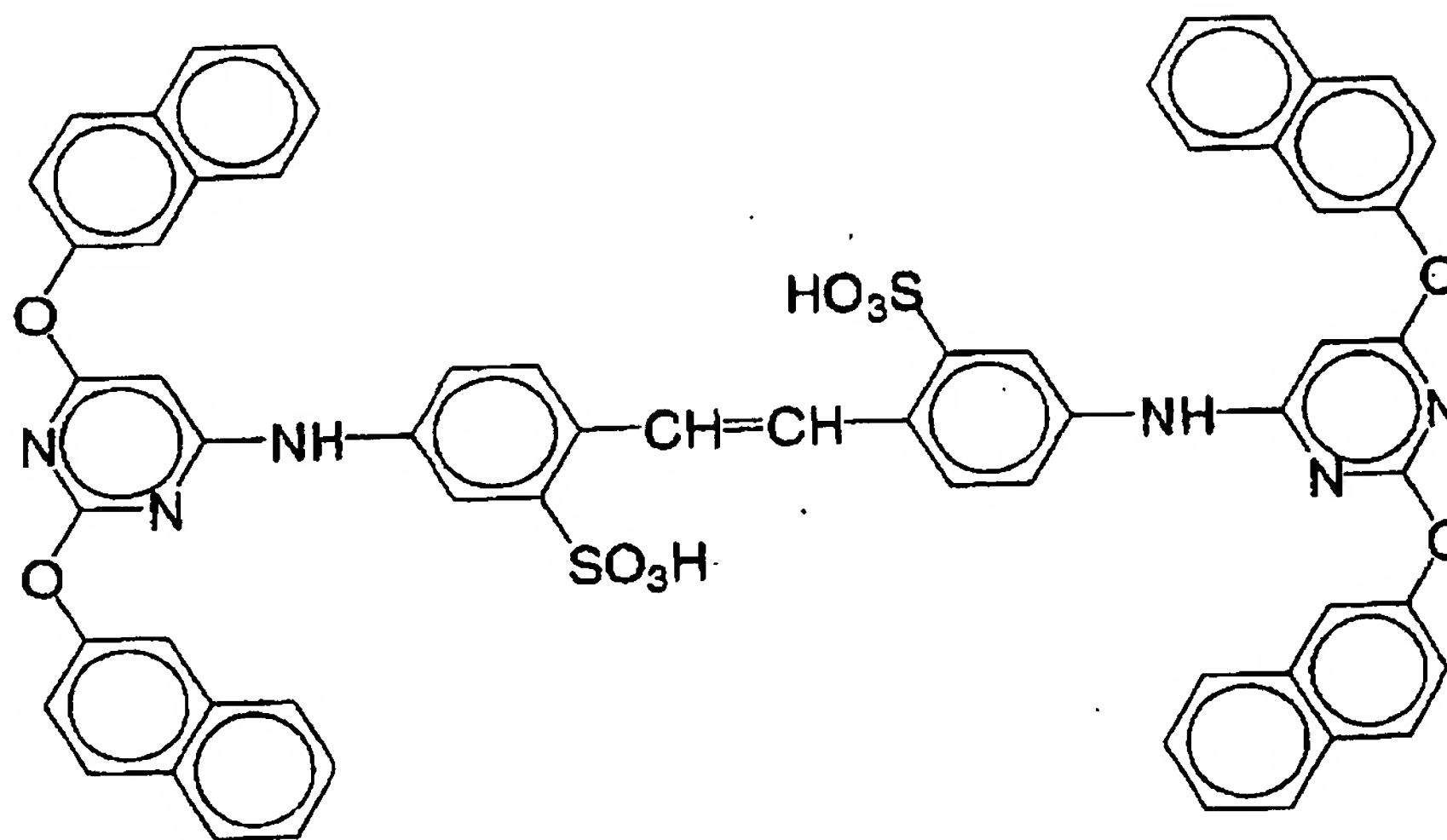
【0227】

さらに、以下の化合物 I を赤感性乳剤層にハロゲン化銀 1 モル当たり  $3.0 \times 10^{-3}$  モル添加した。

【0228】

【化38】

(化合物 I)



【0229】

(赤感層乳剤 F の調製)

乳剤 B-1 と粒子形成時の温度を下げ並びに増感色素の種類を下記のごとく変える以外は、乳剤 B-1、2 の調製条件と同様にして高感側乳剤 F-1、低感側乳剤 F-2 を作製した。

【0230】

粒子サイズは高感側が、平均辺長  $0.57 \mu\text{m}$ 、低感側が、平均辺長  $0.43 \mu\text{m}$  であり、辺長の変動係数は、各々 9% と 10% である。

【0231】

増感色素 G および H をそれぞれ、ハロゲン化銀 1 モル当り、大サイズ乳剤に対しては  $1.0 \times 10^{-4}$  モル、小サイズ乳剤に対しては  $1.34 \times 10^{-4}$  モル添加

した。

### 【0 2 3 2】

さらに、化合物 I を赤感性乳剤層にハロゲン化銀 1 モル当たり  $3.0 \times 10^{-3}$  モル添加した。

### 【0 2 3 3】

#### －第一層塗布液調製－

イエローカプラー (E x Y) 57 g、色像安定剤 (C p d - 1) 7 g、色像安定剤 (C p d - 2) 4 g、色像安定剤 (C p d - 3) 7 g、色像安定剤 (C p d - 8) 2 g を溶媒 (S o l v - 1) 21 g 及び酢酸エチル 80 ml に溶解し、この液を 4 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む 23.5 質量%ゼラチン水溶液 220 g 中に高速攪拌乳化機 (ディゾルバー) で乳化分散し、水を加えて 900 g の乳化分散物 A を調製した。

一方、前記乳化分散物 A と前記乳剤 A - 1、A - 2 を混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

### 【0 2 3 4】

#### －第二層～第七層塗布液調製－

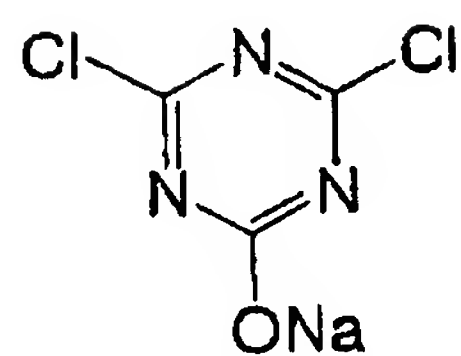
第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1 - オキシ - 3, 5 - ジクロロ - s - トリアジンナトリウム塩 (H - 1)、(H - 2)、(H - 3) を用いた。また、各層に A b - 1、A b - 2、A b - 3、及び A b - 4 をそれぞれ全量が  $15.0 \text{ mg/m}^2$ 、 $60.0 \text{ mg/m}^2$ 、 $5.0 \text{ mg/m}^2$  及び  $10.0 \text{ mg/m}^2$  となるように添加した。

### 【0 2 3 5】



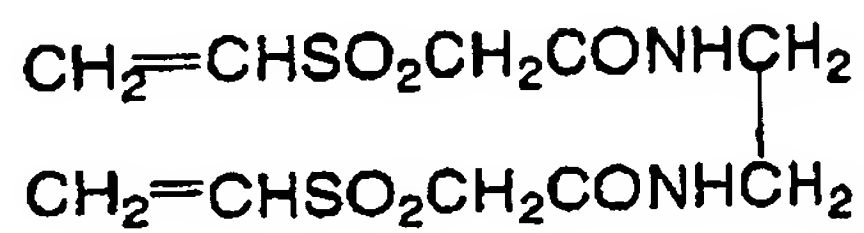
【化 3 9】

(H-1) 硬膜剤

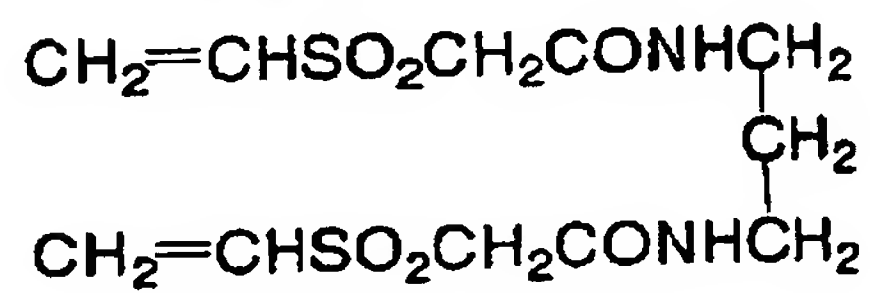


(ゼラチン当り 1.4 質量%使用)

(H-2) 硬膜剤



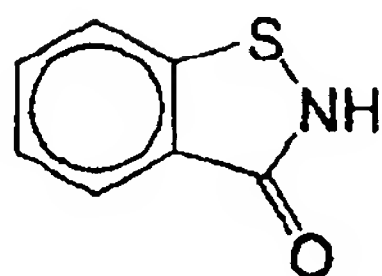
(H-3) 硬膜剤



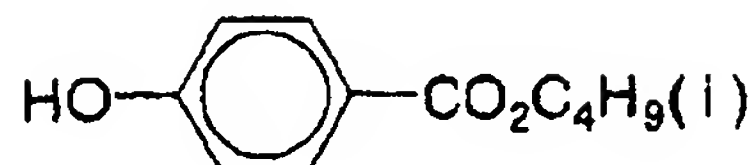
【0 2 3 6】

## 【化 40】

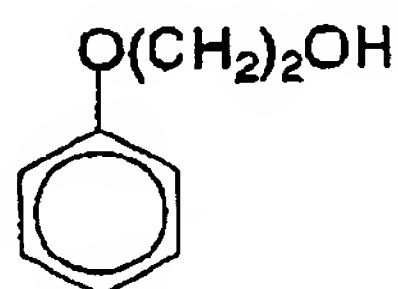
(Ab-1) 防腐剤



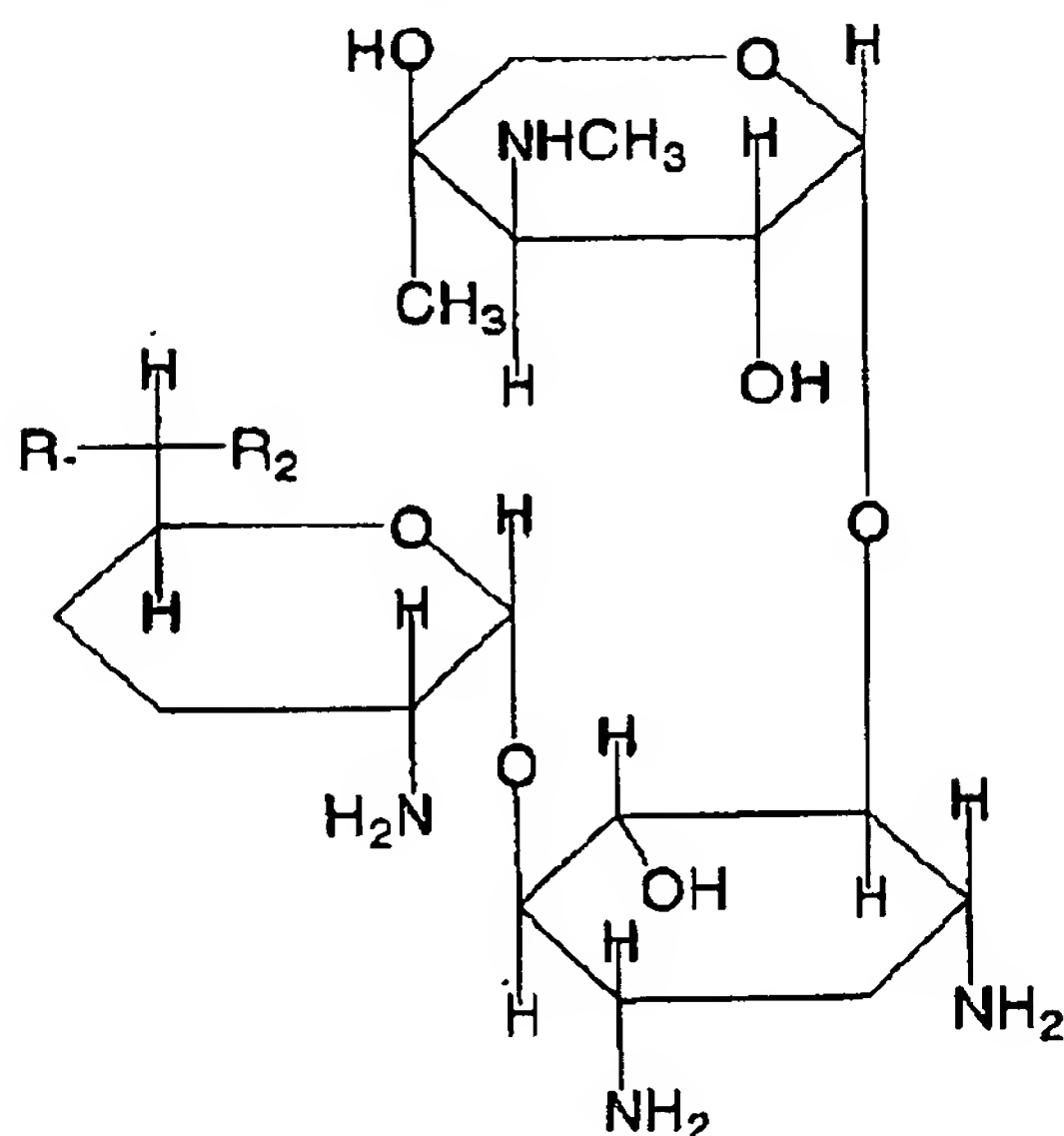
(Ab-2) 防腐剤



(Ab-3) 防腐剤



(Ab-4) 防腐剤



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
a	—CH <sub>3</sub>	—NHCH <sub>3</sub>
b	—CH <sub>3</sub>	—NH <sub>2</sub>
c	—H	—NH <sub>2</sub>
d	—H	—NHCH <sub>3</sub>

a, b, c, d の 1 : 1 : 1 : 1 混合物 (モル比)

## 【0237】

また、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、第二層、第四層、第六層および第七層に、それぞれ  $0.2 \text{ mg/m}^2$ 、 $0.2 \text{ mg/m}^2$ 、 $0.6 \text{ mg/m}^2$ 、 $0.1 \text{ mg/m}^2$  となるように添加した。

また、青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシー-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンを、それぞれハロゲン化銀 1 モル当たり

、 $1 \times 10^{-4}$ モル、 $2 \times 10^{-4}$ モル添加した。

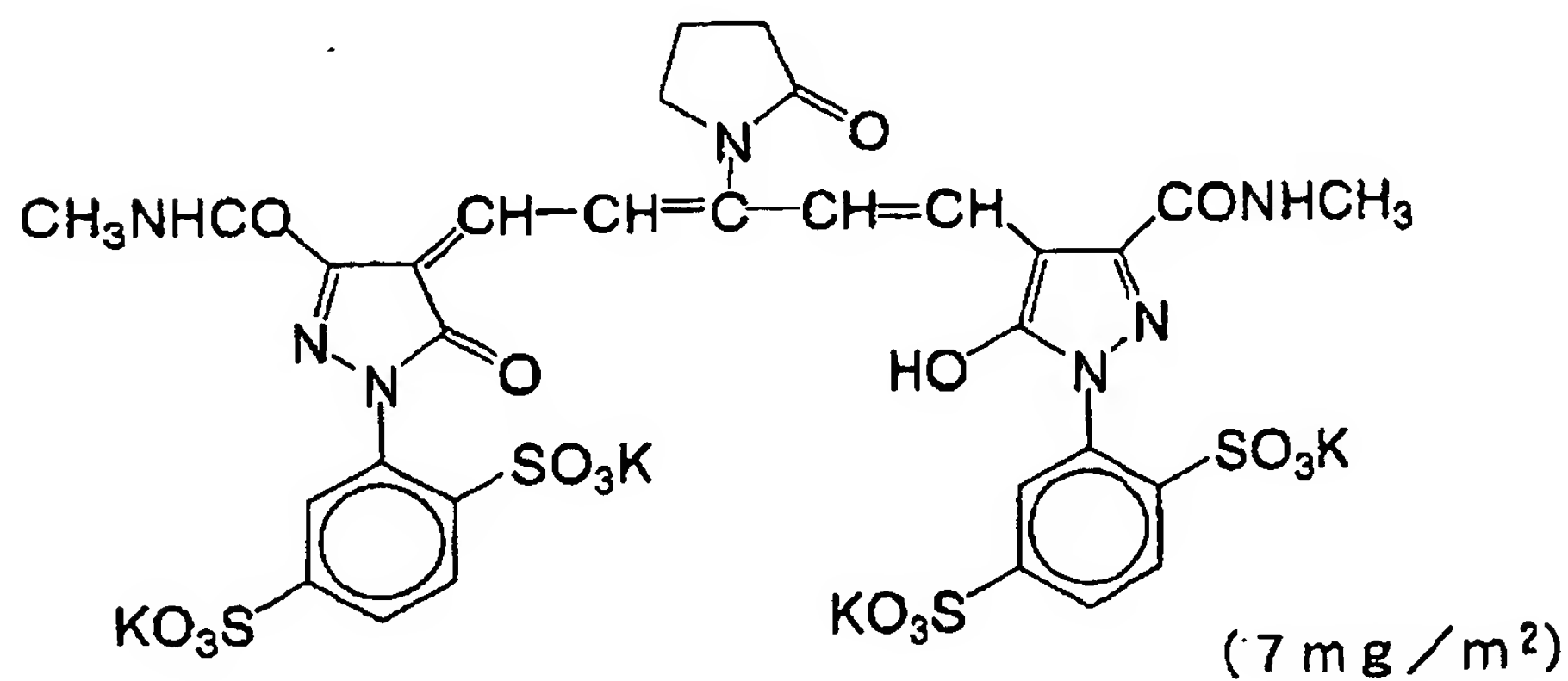
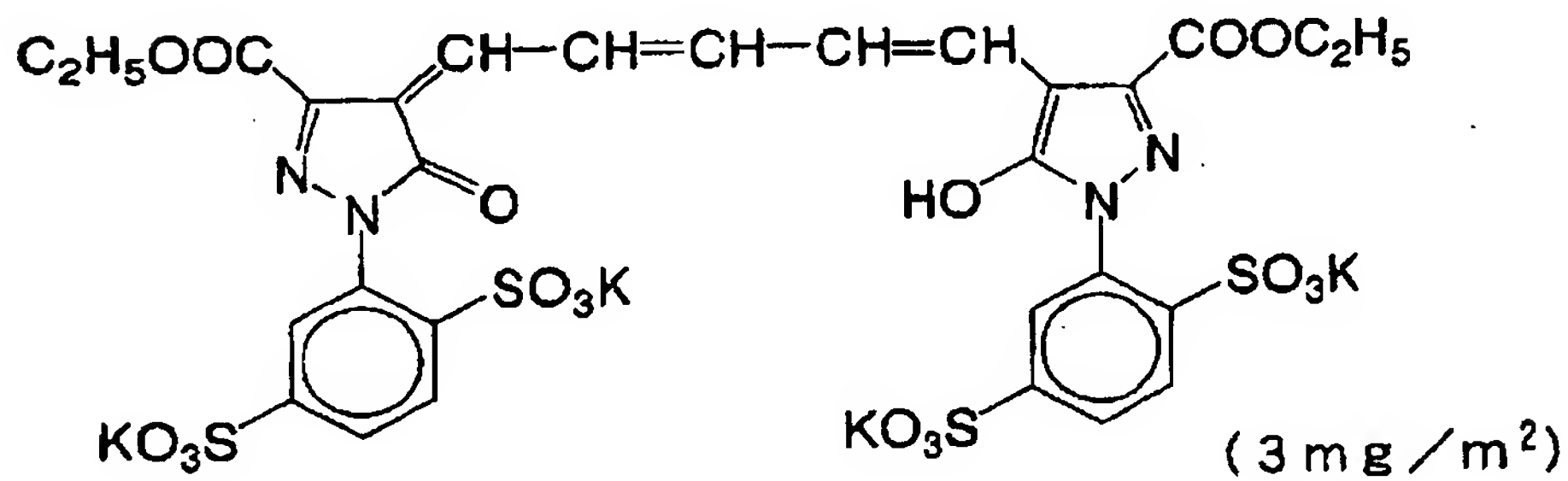
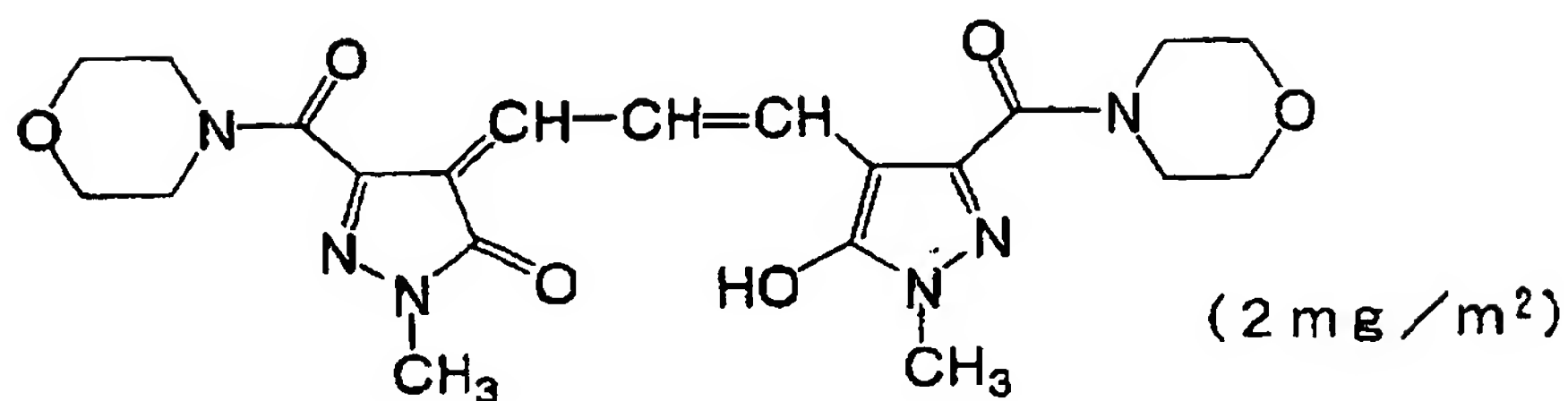
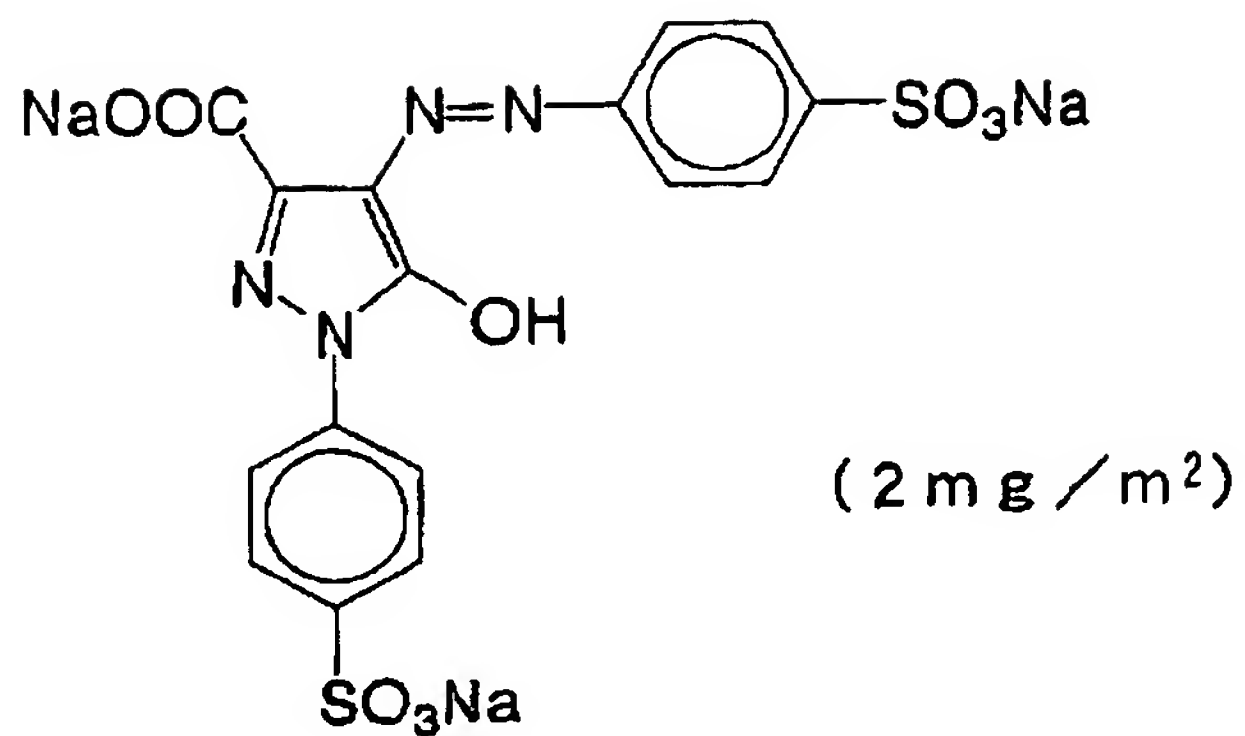
また、赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス（質量 1 : 1、平均分子量 2 0 0 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0 0）を  $0.05 \text{ g/m}^2$  を添加した。

また、第二層、第四層および第六層にカテコール-3, 5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ  $6 \text{ mg/m}^2$ 、 $6 \text{ mg/m}^2$ 、 $18 \text{ mg/m}^2$  となるように添加した。

また、イラジエーション防止のために、以下の染料（カッコ内は塗布量を表す）を添加した。

【0 2 3 8】

## 【化 4 1】



## 【0239】

—試料 101 の作製—

(層構成)

以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量（ $\text{g}/\text{m}^2$ ）を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

#### 支持体

##### ポリエチレン樹脂ラミネート紙

[第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料（ $\text{TiO}_2$ ；含有率 16 質量%、 $\text{ZnO}$ ；含有率 4 質量%）と蛍光増白剤（4，4'-ビス（5-メチルベンゾオキサゾリル）スチルベン。含有率 0.03 質量%）、青味染料（群青、含有率 0.33 質量%）を含む。ポリエチレン樹脂の量は  $29.2 \text{ g}/\text{m}^2$ ]

#### 【0 2 4 0】

##### 第一層（青感性乳剤層）

塩化銀乳剤 A（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 A-1 と小サイズ乳剤 A-2 との 3：7 混合物（銀モル比）。）乳化物平均粒子サイズ  $0.15 \mu\text{m}$ 。

	0.20
ゼラチン	1.31
イエローカプラー（Y-1）	0.42
色像安定剤（ST-23）	0.48
クエン酸トリブチル	0.48
色像安定剤（ST-24）	0.12
色像安定剤（ST-16）	0.01
ピペリジノヘキソースレダクトン	0.002
界面活性剤（SF-1）	0.02
塩化カリウム	0.02
色素-1	0.01

#### 【0 2 4 1】

##### 第二層（混色防止層）

ゼラチン	0.75
混色防止剤（ST-4）	0.10
溶媒（リン酸ジウンデシル）	0.11
界面活性剤（SF-1）	0.008

## 【 0 2 4 2 】

## 第三層（緑感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤 C（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 C-1 と小サイズ乳剤 C-2 との 1 : 3 混合物（銀モル比）。）乳化物平均粒子サイズ 0. 2 5  $\mu$  m。

	0. 1 0
ゼラチン	1. 1 9
マゼンタカプラー（M a - 4 8）	0. 2 1
オレイルアルコール	0. 2 2
溶媒（リン酸ジウンデシル）	0. 1 1
色像安定剤（S T - 2 1）	0. 0 4
色像安定剤（S T - 2 2）	0. 2 8
色素 - 2	0. 0 0 7
界面活性剤（S F - 1）	0. 0 2 3
塩化カリウム	0. 0 2
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0. 0 0 0 7

## 【 0 2 4 3 】

## 第四層（混色防止層）

ゼラチン	0. 7 5
混色防止剤（S T - 4）	0. 1 1
溶媒（リン酸ジウンデシル）	0. 2 0
アクリルアミド／ $\epsilon$ -ブチルアクリルアミド	
スルホネート共重合体	0. 0 5
ビスービニルスルホニルメタン	0. 1 4
カテコールジスルホネート	0. 0 3

## 【 0 2 4 4 】

## 第五層（赤感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤 E（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 E-1 と小サイズ乳剤 E-2 との 5 : 5 混合物（銀モル比）。）乳化物平均粒子サイズ 0. 1 9  $\mu$  m

。

	0. 1 9
ゼラチン	1. 3 6
シアンカプラー (I C - 2 3)	0. 2 3
シアンカプラー (I C - 2 4)	0. 0 2
紫外線吸収剤 (U V - 2)	0. 3 6
セバシン酸ジブチル	0. 4 4
溶媒 (トリス (2 - エチルヘキシル) ホスフェート)	0. 1 5
色素 - 3	0. 0 2
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0. 0 0 0 5
界面活性剤 (S F - 1)	0. 0 5

## 【 0 2 4 5 】

## 第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0. 8 2
紫外線吸収剤 (U V - 1)	0. 0 3 5
紫外線吸収剤 (U V - 2)	0. 2 0
溶媒 (トリス (2 - エチルヘキシル) ホスフェート)	0. 0 8
界面活性剤 (S F - 1)	0. 0 1

## 【 0 2 4 6 】

## 第七層 (保護層)

ゼラチン	0. 6 4
L u d o x AM (商標) (コロイダルシリカ)	0. 1 6
ポリジメチルシロキサン [D C 2 0 0 (商標)]	0. 0 2
界面活性剤 (S F - 2)	0. 0 0 3
界面活性剤 (S F - 1 3)	0. 0 0 3
界面活性剤 T e r g i t o l 1 5 - S - 5 (商標)	0. 0 0 2
界面活性剤 (S F - 1)	0. 0 0 8
界面活性剤 A e r o s o l O T (商標)	0. 0 0 3

## 【 0 2 4 7 】



以上のようにして試料 1 0 1 を作製した。

### 【 0 2 4 8 】

—試料 0 0 1 の作製—

試料 1 0 1 に対して第三層と第五層の構成を以下のように変更して試料 0 0 1 を作製した。

第三層（緑感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤 C（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 C-1 と小サイズ乳剤 C-2 との 1：3 混合物（銀モル比）。）乳化物平均粒子サイズ 0. 2 5  $\mu$  m。

	0. 1 3
ゼラチン	1. 1 0
マゼンタカプラー（M a - 7）	0. 2 7
溶媒（リン酸ジブチル）	0. 0 8
溶媒（リン酸ジウンデシル）	0. 0 3
色像安定剤（S T - 8）	0. 0 2
色像安定剤（S T - 2 1）	0. 1 7
色像安定剤（S T - 2 2）	0. 5 3
色素- 2	0. 0 0 7
界面活性剤（S F - 1）	0. 0 2 3
塩化カリウム	0. 0 2
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0. 0 0 0 7

### 【 0 2 4 9 】

第五層（赤感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤 E（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 E-1 と小サイズ乳剤 E-2 との 5：5 混合物（銀モル比）。）乳化物平均粒子サイズ 0. 1 9  $\mu$  m。

	0. 1 8
ゼラチン	1. 2 0
シアンカプラー（C - 1）	0. 3 7

紫外線吸収剤 (U V - 2)	0 . 2 4
溶媒 (リン酸ジブチル)	0 . 3 6
溶媒 (酢酸 2 (2 - ブトキシエトキシ) エチル)	0 . 0 3
色素 - 3	0 . 0 2
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0 . 0 0 0 5
界面活性剤 (S F - 1)	0 . 0 5

## 【 0 2 5 0 】

## — 試料 1 0 2 の作製 —

試料 1 0 1 に対して第三層と第五層の構成を以下のように変更して試料 1 0 2 を作製した。

## 第三層 (緑感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤 C (金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 C - 1 と小サイズ乳剤 C - 2 との 1 : 3 混合物 (銀モル比) 。) 乳化物平均粒子サイズ 0 . 2 5  $\mu$  m

。

	0 . 0 8
ゼラチン	1 . 2 5
マゼンタカプラー (M a - 4 8)	0 . 2 1
オレイルアルコール	0 . 3 3
色像安定剤 (S T - 2 1)	0 . 0 4
色像安定剤 (S T - 2 2)	0 . 2 8
色素 - 2	0 . 0 0 7
界面活性剤 (S F - 1)	0 . 0 3 5
塩化カリウム	0 . 0 2
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0 . 0 0 0 7

## 【 0 2 5 1 】

## 第五層 (赤感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤 E (金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 E - 1 と小サイズ乳剤 E - 2 との 5 : 5 混合物 (銀モル比) 。) 乳化物平均粒子サイズ 0 . 1 9  $\mu$  m

。

	0. 1 4
ゼラチン	1. 3 6
シアンカプラー (I C - 2 3)	0. 3 0
紫外線吸収剤 (U V - 2)	0. 3 6
セバシン酸ジブチル	0. 4 4
溶媒 (トリス (2 - エチルヘキシル) ホスフェート)	0. 1 5
色素 - 3	0. 0 2
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0. 0 0 0 5
界面活性剤 (S F - 1)	0. 0 5

## 【 0 2 5 2 】

## — 試料 1 0 3 の作製 —

試料 1 0 2 に対して第三層の構成を以下のように変更して試料 1 0 3 を作製した。

## 第三層 (緑感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤 C (金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 C - 1 と小サイズ乳剤 C - 2 との 1 : 3 混合物 (銀モル比) 。) 乳化物平均粒子サイズ 0. 2 5  $\mu$  m  
。

	0. 0 8
ゼラチン	1. 2 5
マゼンタカプラー (E x M)	0. 1 5
オレイルアルコール	0. 5 5
色像安定剤 (S T - 2 1)	0. 0 4
色像安定剤 (S T - 2 2)	0. 2 8
色素 - 2	0. 0 0 7
界面活性剤 (S F - 1)	0. 0 4 0
塩化カリウム	0. 0 2
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0. 0 0 0 7

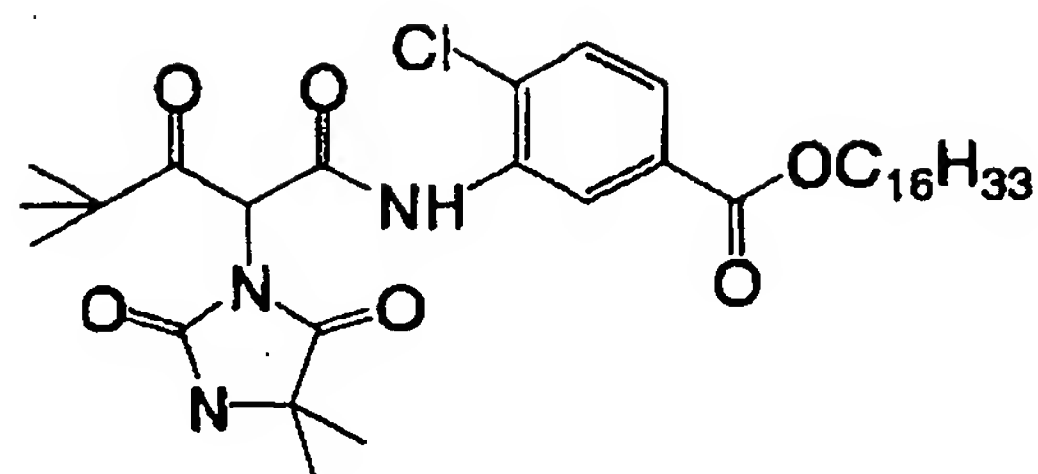
## 【 0 2 5 3 】

以下、上記各試料で用いた化合物を示す。

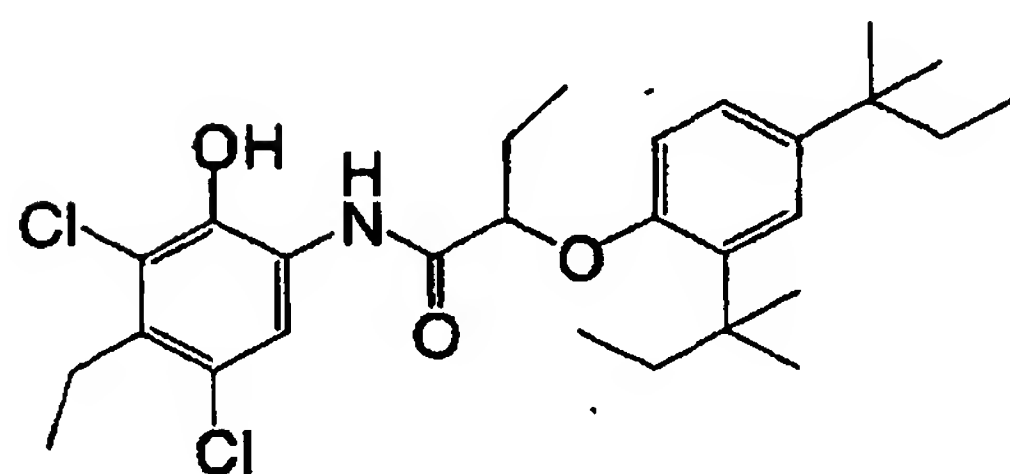
【0254】

【化42】

Y-1



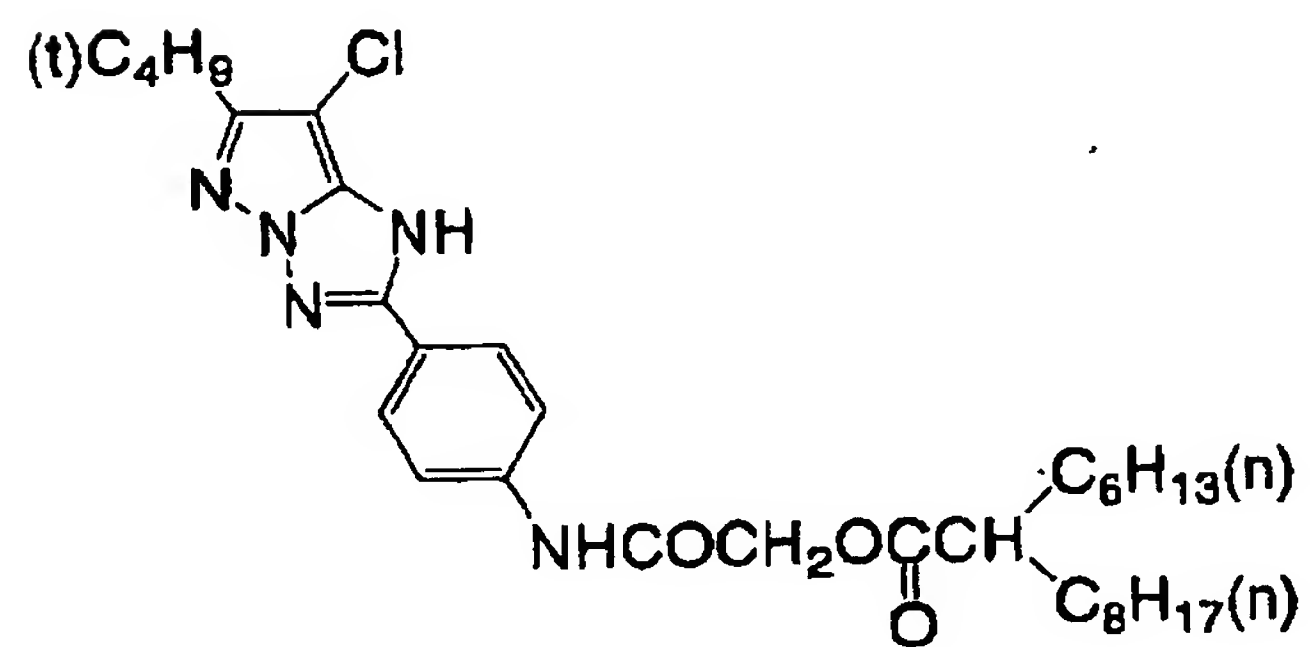
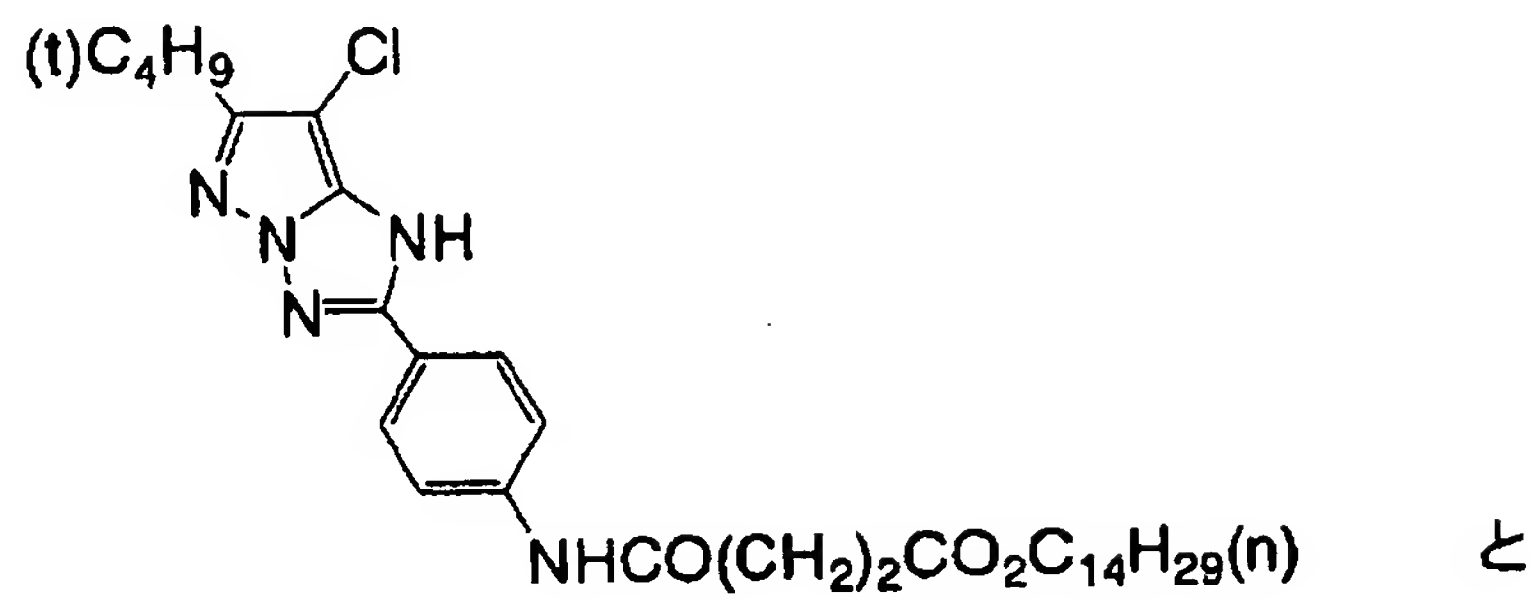
C-1



【0255】

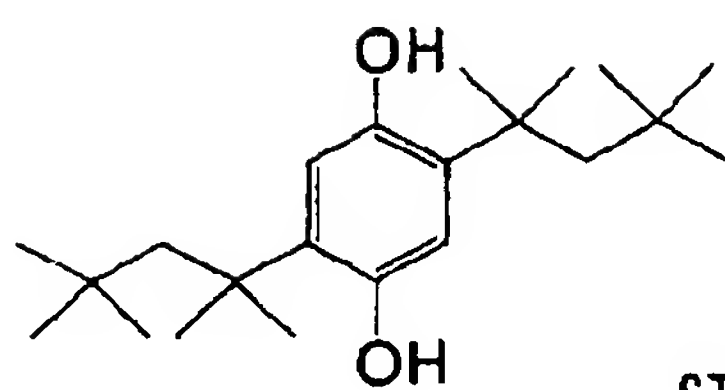
【化 4 3】

(E×M) マゼンタカプラー

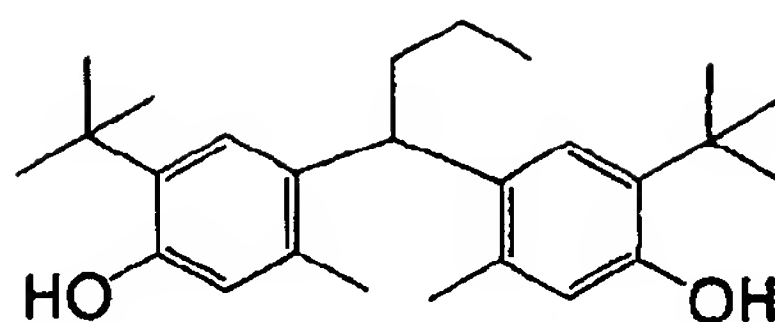


【 0 2 5 6 】

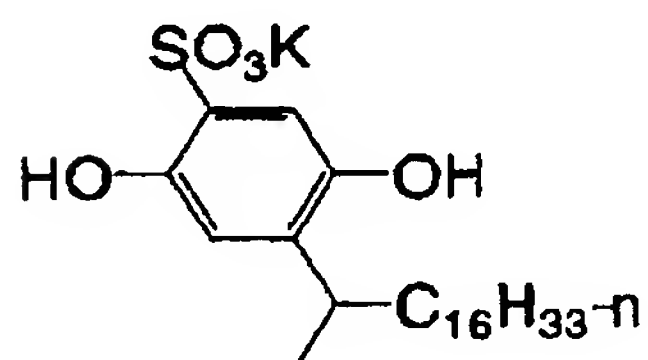
【化 4 4】



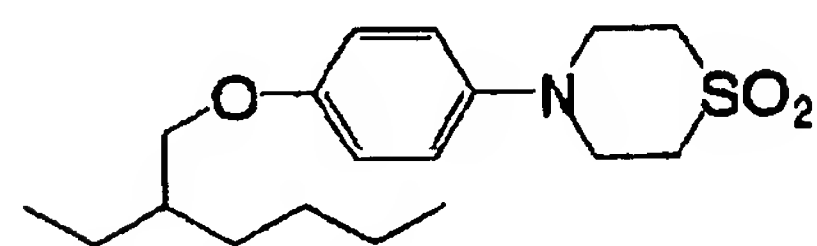
ST-4



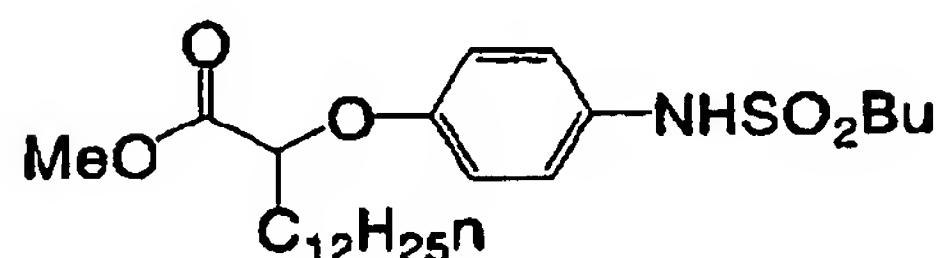
ST-8



ST-16



ST-21

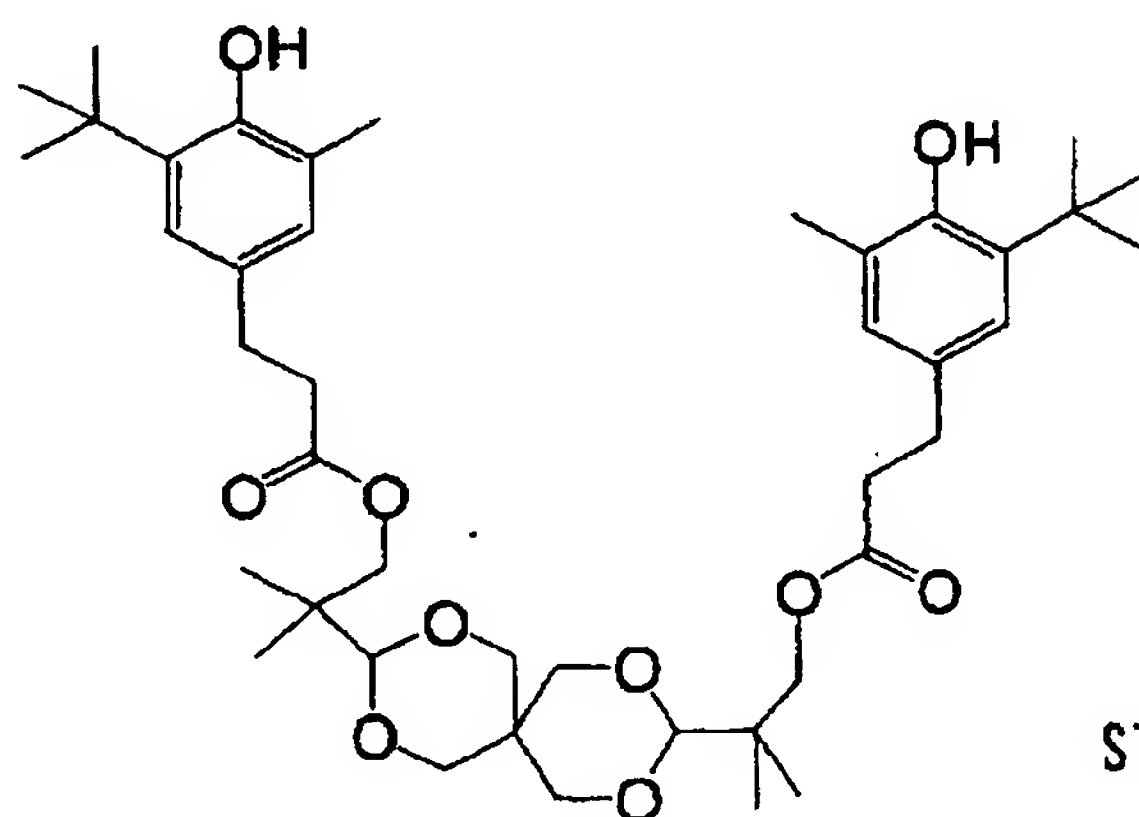


ST-22



ST-23

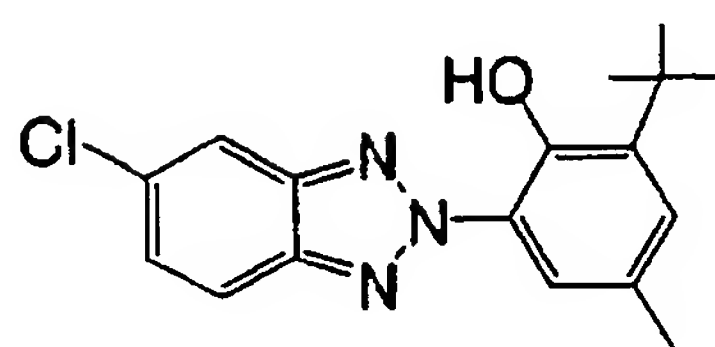
n:m 1:1 mw=75-100,000



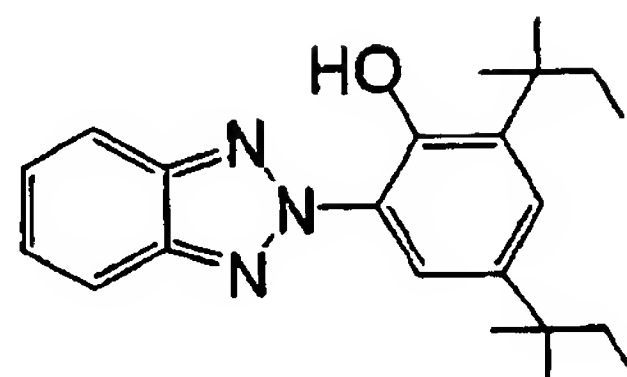
ST-24

【 0 2 5 7】

【化 4 5】



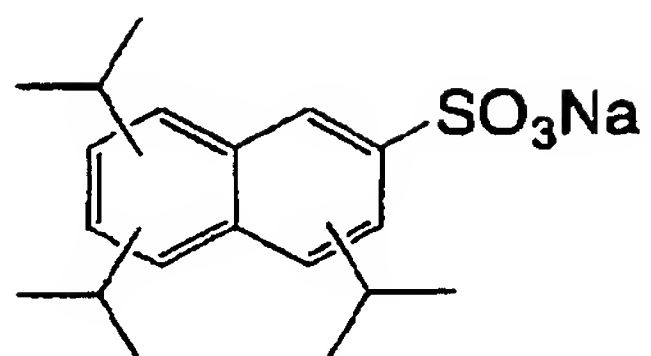
UV-1



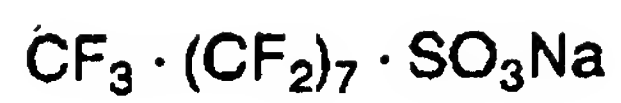
UV-2

【 0 2 5 8 】

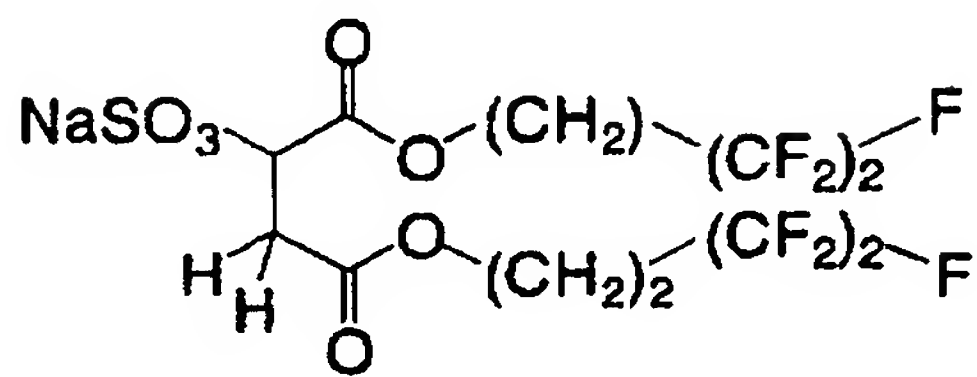
【化 4 6】



SF-1



SF-2



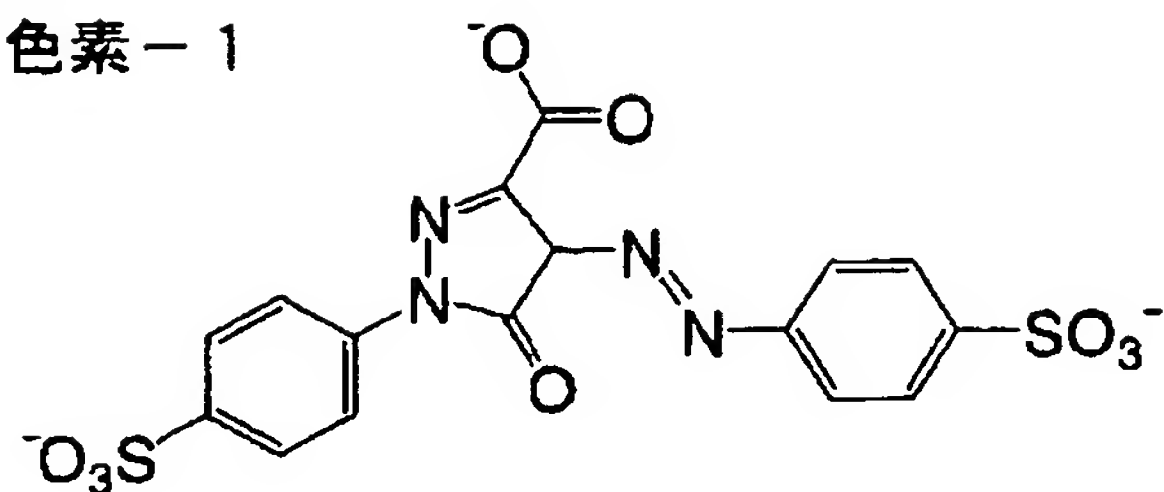
SF-13

【 0 2 5 9 】

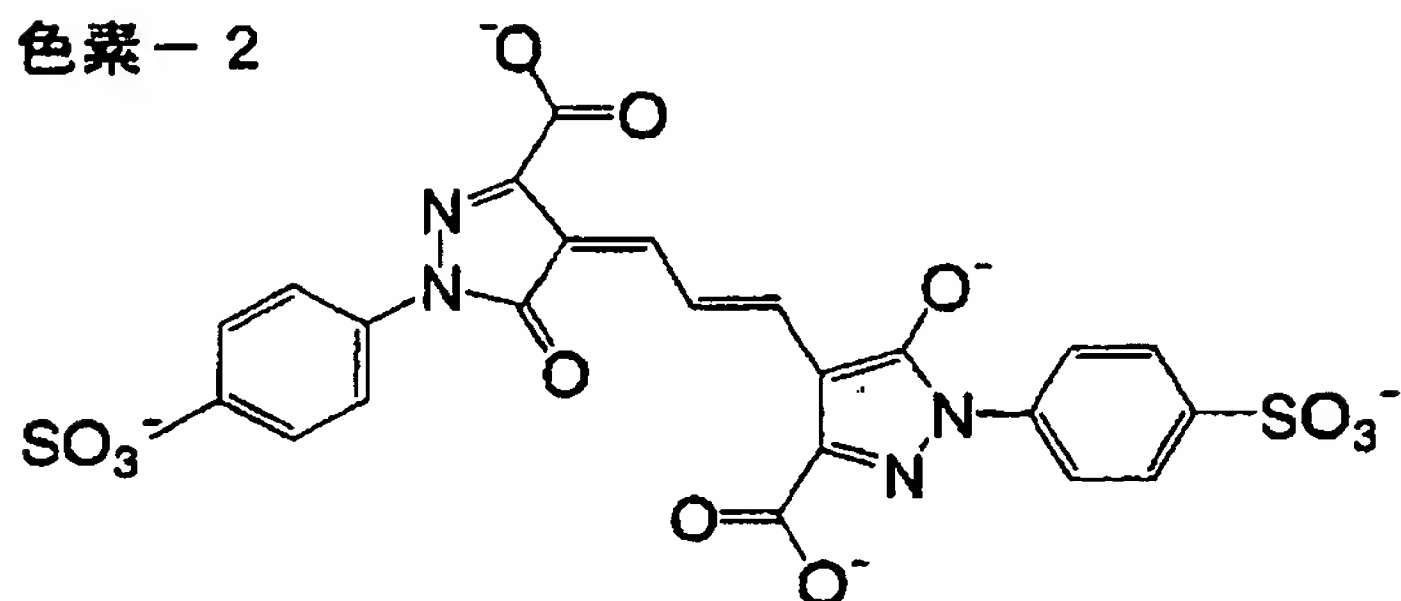


## 【化 47】

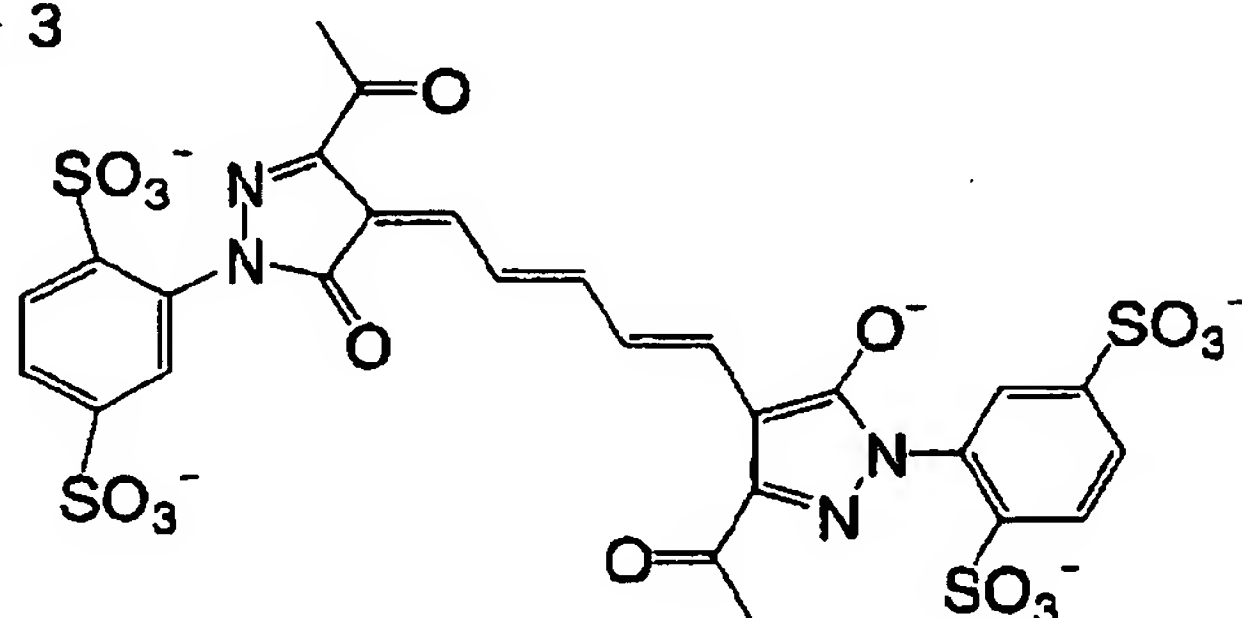
色素-1



色素-2



色素-3



## 【0260】

感光材料試料001、101、102、103のそれぞれについて、第3層のマゼンタカップラーと第5層のシアンカップラーを等モルになるように表2に示したカップラーに置換し、更に総塗設銀量も表2に示されるように変更した試料001-1、101-1~6、102-1、102-2、103-1~3を作成した。銀総塗設量の変更は、001、101、102、103の各層に塗設された銀量の比率で均等に変更した。

各試料を用いて下記の現像処理試験を行なった。

## 【0261】

## —発色現像処理 A—

各試料は、塗布後 2 5℃ - 5 5 % R H 1 0 日で保存した後に、上記感光材料試料を、富士写真フイルム（株）製ミニラボプリンタープロセッサーフロンティア 3 3 0 を用いて s - ート状にカットした後に、下記処理工程、処理組成にて、カラー現像タンク液量の 3 倍量を補充するまで連続処理を行った。この処理を処理 A と呼ぶ。なお、フロンティア 3 3 0 の搬送速度を 2 7 . 9 mm / 秒に増大し、カラー現像及び漂白定着処理槽の処理ラックを改造した。更に、リンス処理槽及び処理ラックを、特開 2 0 0 2 - 5 5 4 2 2 号に記載のブレード搬送方式に改造し、液循環方向を下方向に変更し（例えば特願 2 0 0 1 - 1 4 7 8 1 4 号に記載の形態）、タンク底部にプリーツ状循環フィルターを装着した。

## 【 0 2 6 2 】

## &lt; 現像処理条件—A &gt;

処理工程	温度	時間	補充量
カラー現像	4 5 . 0℃	2 5 秒	4 5 m l / m <sup>2</sup>
漂白定着	4 0 . 0℃	2 5 秒	A 剤 1 7 . 5 m l / m <sup>2</sup> B 剤 1 7 . 5 m l / m <sup>2</sup>
リンス（1）	4 0 . 0℃	7 秒	—
リンス（2）	4 0 . 0℃	4 秒	—
リンス（3）	4 0 . 0℃	4 秒	—
リンス（4）	4 0 . 0℃	7 秒	1 7 5 m l / m <sup>2</sup>
乾燥	8 0℃	2 0 秒	

## 【 0 2 6 3 】

## &lt; カラー現像液 &gt;

	タンク液	補充液
陽イオン交換水	8 0 0 m l	8 0 0 m l
ジメチルポリシロキサン系界面活性剤 （シリコーン K F 3 5 1 A / 信越化学工業（株）製）	0 . 0 5 g	0 . 0 5 g
水酸化カリウム	4 . 0 g	9 . 0 g
水酸化ナトリウム	2 . 0 g	6 . 0 g

エチレンジアミン四酢酸	4.0 g	4.0 g
タイロン	0.5 g	0.5 g
塩化カリウム	19.0 g	—
臭化ナトリウム	0.036 g	—
P-1 (下記化合物)	1.5 g	2.9 g
S-1 (下記化合物)	3.5 g	9.0 g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	15.0 g	15.0 g
亜硫酸ナトリウム	0.2 g	0.2 g
m-カルボキシスルフィン酸	2.0 g	3.6 g
ジナトリウム-N, N-ビス (スルホナート エチル) ヒドロキシルアミン	5.0 g	10.8 g
N-エチル-N- ( $\beta$ -メタンスルホンアミド エチル) -3-メチル-4-アミノアニリン ・ 3/2 硫酸塩・ 1 水塩	6.7 g	17.3 g
炭酸カリウム	26.3 g	26.3 g
水を加えて	1000 ml	1000 ml
pH (25℃/水酸化カリウム、硫酸にて調整)	10.12	10.26

## 【0264】

<漂白定着液>	タンク液	補充液A	補充液B
水	650 ml	300 ml	300 ml
チオ硫酸アンモニウム (750g/l)	97.0 ml	—	376.0 ml
重亜硫酸アンモニウム液 (65%)	13.0 g	—	185.5 ml
亜硫酸アンモニウム	21.0 g	—	—
エチレンジアミン四酢酸 (III) アンモニウム	37.0 g	184.0 g	—
エチレンジアミン四酢酸	1.6 g	0.4 g	10.0 g
m-カルボキシスルフィン酸	3.0 g	14.0 g	—
硝酸	5.2 g	25.0 g	—
コハク酸	6.7 g	33.0 g	—

イミダゾール	1.3 g	—	—
アンモニア水 (27%)	3.4 g	—	36.0 g
水を加えて	1000 ml	1000 ml	1000 ml
pH (25℃/アンモニア、硝酸調整)	5.9	2.5	5.75

## 【0265】

<リンス> タンク液と補充液共通

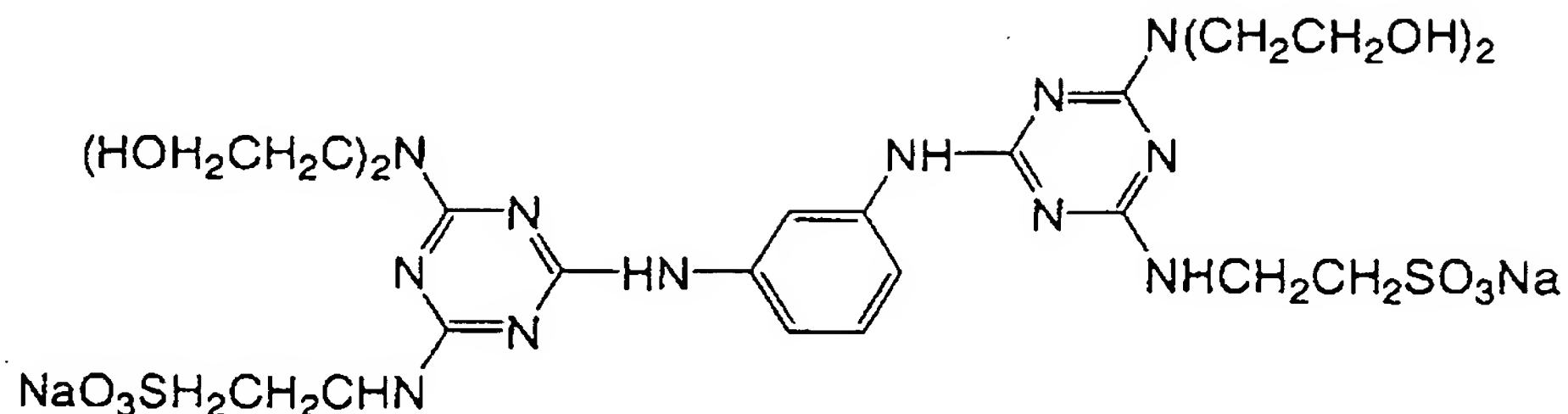
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム 0.02 g

脱イオン水 (導電率  $5 \mu\text{s}/\text{cm}$  以下) 1000 ml

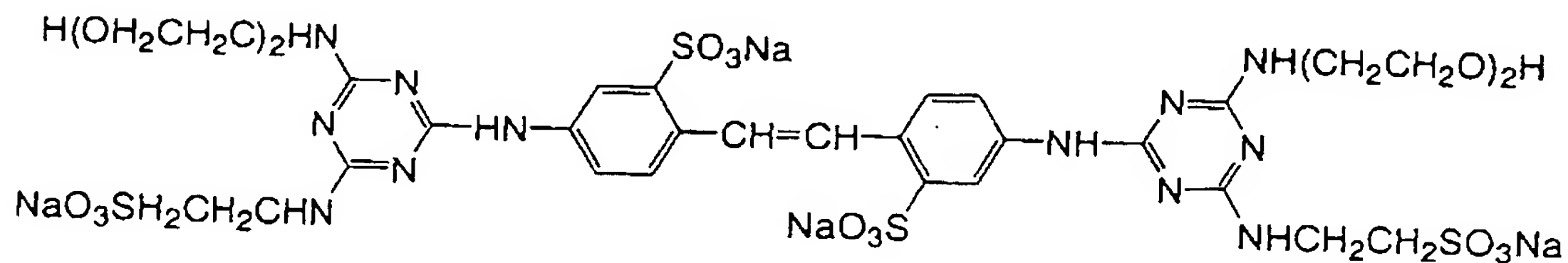
## 【0266】

## 【化48】

P-1



S-1



## 【0267】

発色現像処理A同様に下記発色処理Bを行い処理間での比較を行った。

—発色現像処理B—

発色現像処理Aと同じく、塗布後25℃-55%RHで10日で保存した各感光材料試料は、富士写真フイルム(株)製ミニラボプリンタープロセッサーフロンティア330を用いて、下記処理工程、処理組成にて、カラー現像タンク液量の3倍量を補充するまで連続処理を行った。ただし、発色現像処理Bでは、改造

していないプリンタープロセッサーを使用した。

### 【 0 2 6 8 】

処理工程	温度	時間	補充量
発色現像	3 8 . 5 °C	4 5 秒	4 5 m L
漂白定着	3 8 . 0 °C	4 5 秒	3 5 m L
リンス 1	3 8 . 0 °C	2 0 秒	—
リンス 2	3 8 . 0 °C	2 0 秒	—
リンス 3	3 8 . 0 °C	2 0 秒	—
リンス 4	3 8 . 0 °C	2 0 秒	1 2 1 m L
乾燥	8 0 °C		

(注)

\* 感光材料 1 m<sup>2</sup>あたりの補充量

\*\* 富士写真フイルム（株）製リンスクリーニングシステム R C 5 0 D ををリンス 3 に装着し、リンス 3 からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール（R C 5 0 D）へ送る。同槽で送られた透過水はリンス 4 に供給し、濃縮液はリンス 3 に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は 5 0 ～ 3 0 0 m L / 分を維持するようにポンプ圧を調整し、1 日 1 0 時間温調循環させた。リンスは 1 から 4 への 4 タンク向流方式とした。

### 【 0 2 6 9 】

各処理液の組成は以下の通りである。

[発色現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	8 0 0 m L	8 0 0 m L
蛍光増白剤（F L - 1）	2 . 2 g	5 . 1 g
蛍光増白剤（F L - 2）	0 . 3 5 g	1 . 7 5 g
トリイソプロパノールアミン	8 . 8 g	8 . 8 g
ポリエチレングリコール平均分子量 3 0 0	1 0 . 0 g	1 0 . 0 g
エチレンジアミン 4 酢酸	4 . 0 g	4 . 0 g
亜硫酸ナトリウム	0 . 1 0 g	0 . 2 0 g
塩化カリウム	1 0 . 0 g	—

4, 5-ジヒドロキシベンゼン-

1, 3-ジスルホン酸ナトリウム 0. 5 0 g 0. 5 0 g

ジナトリウム-N, N-ビス (スルホナート

エチル) ヒドロキシルアミン 8. 5 g 1 4. 0 g

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-

(β-メタンスルホンアミドエチル) アニリン

・ 3 / 2 硫酸塩・モノハイドレート 4. 8 g 1 4. 0 g

炭酸カリウム 2 6. 3 g 2 6. 3 g

水を加えて全量 1 0 0 0 m L 1 0 0 0 m

L

p H ( 2 5 °C、硫酸と K O H で調整) 1 0. 1 5

## 【 0 2 7 0 】

[漂白定着液]

[タンク液]

[補充液]

水 8 0 0 m L 8 0 0 m L

チオ硫酸アンモニウム ( 7 5 0 g / m L ) 1 0 7 m L 2 1 4 m L

m-カルボキシベンゼンスルフィン酸 8. 3 g 1 6. 5 g

エチレンジアミン 4 酢酸鉄 (III) アンモニウム 4 7. 0 g 9 4. 0 g

エチレンジアミン 4 酢酸 1. 4 g 2. 8 g

硝酸 ( 6 7 % ) 1 6. 5 g 3 3. 0 g

イミダゾール 1 4. 6 g 2 9. 2 g

亜硫酸アンモニウム 1 6. 0 g 3 2. 0 g

メタ重亜硫酸カリウム 2 3. 1 g 4 6. 2 g

水を加えて全量 1 0 0 0 m L 1 0 0 0 m L

p H ( 2 5 °C、硝酸とアンモニア水で調整) 6. 5 6. 5

## 【 0 2 7 1 】

[リンス液]

[タンク液]

[補充液]

塩素化イソシアヌール酸ナトリウム 0. 0 2 g 0. 0 2 g

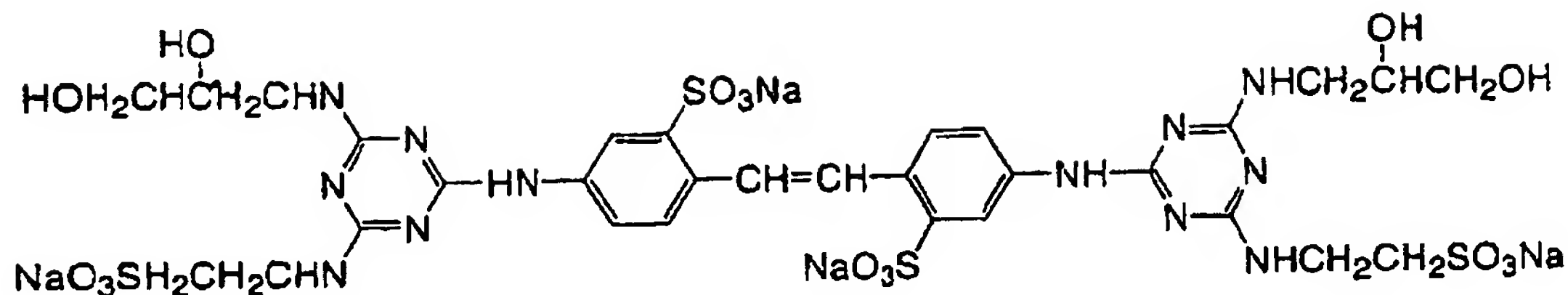
脱イオン水 (電導度 5 μ s / c m 以下) 1 0 0 0 m L 1 0 0 0 m L

p H ( 2 5 °C) 6. 5 6. 5

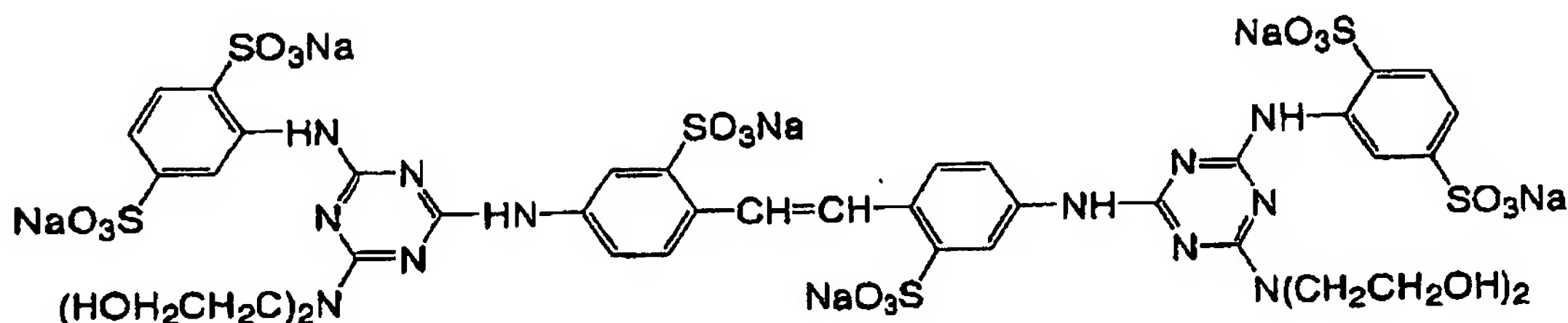
## 【0272】

【化49】

FL-1



FL-2



## 【0273】

作製した感光材料試料 001～103-3 のすべてについて、フロンティア 330（改造型及び非改造型）を用いて、キャリブレーション操作を 5 回行った後、ISO-5 規定の反射光学系をもつ X-rite 濃度計（ステータス A-R, G, B フィルター装備）で求めた R、G、B 濃度が各々 1.0 になるような均一グレーサンプルを 2 L サイズで 300 枚作成した。画像入力データはアドビ社フォトショップを用いて作製した。

## ＜濃度むらの評価＞

作製された 2 L サイズのサンプルに、搬送方向と直角方向に入るスジ状濃度ムラの入るサンプル数を目視で確認し、スジのはいる確率 Sa を、（スジの入った試料数（枚））／（300（枚））×100（％）で算出した。

## 【0274】

## ＜暗所保存加速経時条件での発色色素残存率の評価＞

更に、各々の試料は、塗布後 25℃で 50%RH の環境条件で 10 日間保存した後、アドビ社フォトショップを用いて、X-rite R 濃度 2.0 になるよ



うにシアン発色ベタ試料を作成し、80℃30%環境下で60日保管し、再度濃度測定して発色色素残存率C(dry)(%)を調べた。

＜光照射時の発色色素残存率の評価＞

更に、上記暗所保存加速経時条件での発色色素残存率の評価の項と同様に資料を作成し、アトラスエレクトリックデバイス社製Xe照射機（ウェザーオーメータCi5000型）を用いて100klux30日照射した際の発色色素残存率C(lig)(%)もC(dry)同様に求めた。結果を表2に示す。

【0275】

【表 2】

(表2)									
試料No.	変更の基に なる試料No.	第5層シアンカプラー	第3層マゼンタ カプラー	銀塗設量 (g/m <sup>2</sup> )	発色現像 処理	Sa (%)	C(dry) (%)	C(lig) (%)	備考
001	-	C-1	Ma-7	0.51	A	23	68	64	比較例
001-1	001	"	"	"	B	0	75	71	"
101-1	101	IC-23, IC-24	Ma-48	0.49	A	13	95	85	本発明
101-2	"	"	"	0.46	A	9	96	86	"
101-3	"	"	Ma-1	0.42	A	3	95	86	"
101-4	"	"	Ma-47	"	A	0	97	85	"
101-5	"	IC-22	Ma-25	"	A	0	97	86	"
101-6	"	IC-6	Ma-21	0.40	A	0	97	87	"
102	-	IC-23	Ma-48	0.42	A	6	96	87	"
102-1	102	"	Ma-25	"	A	1	97	86	"
102-2	"	"	Ma-21	"	A	0	95	85	"
103	-	IC-23	Ma-48	0.42	A	3	96	86	"
103-1	103	"	Ma-25	0.40	A	0	96	87	"
103-2	"	IC-22	Ma-21	"	A	0	95	88	"
103-3	"	IC-6	Ma-47	"	A	0	97	87	"

# 【0 2 7 6】

表 2 から、比較試料 0 0 1 及び 0 0 1 - 1 は、迅速生産性を向上させた発色現像処理 A を行なうと、スジ状のムラが頻発することが判る。それに対して第 5 層に一般式 (I A) で表されるジアシルアミノ型フェノールカップラーに置き換えることで S a 値が低下し、スジムラが大幅に良化したことが判る。更に塗設銀量の低減や特に一般式 (M-II) で示されるマゼンタカップラーを用いることでその良化の程度が増すことが判る。更に、上記ジアシルアミノ型フェノールカップラーを用いることによって、シート搬送で迅速高生産処理を行ったために悪化した暗保存性や光堅牢性も良化することも判る。

# 【0 2 7 7】

## [実施例 2]

実施例 1 記載の各感光材料試料 0 0 1 ~ 1 0 3 - 3 のすべてについて、下記発色現像処理 C を行った。

## —発色現像処理 C—

### (現像処理 - C)

富士写真フイルム社製ミニラボプリンタープロセッサー フロンティア 3 5 0 を用いて、下記処理工程、処理組成にて、カラー現像槽液量の 3 倍量を補充するまで連続処理を行った。この処理を処理 C と呼ぶ。なお、フロンティア 3 5 0 の搬送速度を 3 9 . 3 mm / 秒に増大し、カラー現像及び漂白定着処理槽の処理ラックを改造した。更に、リンス処理槽及び処理ラックを、特開 2 0 0 2 - 5 5 4 2 2 号に記載のブレード搬送方式に改造し、液循環方向を下方向に変更し（例えば特願 2 0 0 1 - 1 4 7 8 1 4 号に記載の形態）、タンク底部にプリーツ状循環フイルターを装着した。

# 【0 2 7 8】

## <現像処理 C>

処理工程	温度	時間	補充量
カラー現像	4 5 . 0 ℃	1 6 秒	4 5 m l / m <sup>2</sup>
漂白定着	4 0 . 0 ℃	1 6 秒	A 剤 1 7 . 5 m l / m <sup>2</sup> B 剤 1 7 . 5 m l / m <sup>2</sup>

リンス (1)	4 0 . 0 ℃	5 秒	—
リンス (2)	4 0 . 0 ℃	3 秒	—
リンス (3)	4 0 . 0 ℃	3 秒	—
リンス (4)	4 0 . 0 ℃	5 秒	1 7 5 m l / m <sup>2</sup>
乾燥	8 0 ℃	1 6 秒	

処理組成は、実施例 1 の処理 A に同じである。

### 【 0 2 7 9 】

実施例 1 同様に、発色処理 B を行い処理間での比較を行った。各試料は、フロンティア 3 3 0 を用いて、キャリブレーション操作を 5 回行った後、再度キャリブレーションパターンを出力し、その中でステータス A - 赤フィルター光による X - r i t e 濃度計の測定濃度値が最も高い部分のパッチを、処理乾燥後 3 分以内に 1 0 回測定し、その平均値を D c (Fr) とした。このパッチを通風性の高い暗所に 3 0 ℃ 5 5 % 雰囲気下で 3 ヶ月保存し、D c (Fr) 同様の測定方法でパッチを濃度測定して、D c (3m) を求めた。これらの測定値から  $\Delta D c$  を以下の式から求めた。

### 【 0 2 8 0 】

$$\Delta D c = D c (3m) - D c (Fr)$$

### 【 0 2 8 1 】

更に、アドビ社製フォトショップ 8 ビット  $\times$  3 を用いて 5 c m 四方の色パッチを作成し、その色の鮮やかさを官能評価して、良い方から 5 段階でランク付けした (最良を 5 とする)。各色パッチには、シアン純色 ( (R, G, B) = (0, 255, 255) )、緑純色 ( (R, G, B) = (0, 255, 0) )、青純色 ( (R, G, B) = (0, 0, 255) )、赤純色 ( (R, G, B) = (255, 0, 0) ) を用いた (数値は上記フォトショップの入力色度値)。結果を表 3 に示す。

### 【 0 2 8 2 】

【表 3】

(表3)								
試料No.	変更の基に なる試料No.	第5層シアンカラー	第3層マゼンタ カラー	銀塗設量 (g/m <sup>2</sup> )	発色現象 処理	ΔDc	色純度	備考
001	—	C-1	Ma-7	0.51	C	0.06	3	比較例
001-1	001	"	"	"	B	0.04	2	"
101-1	101	IC-23, IC-24	Ma-48	0.49	C	0.02	4	本発明
101-2	"	"	"	0.46	C	0.02	5	"
101-3	"	"	Ma-1	0.42	C	0.01	5	"
101-4	"	"	Ma-47	"	C	0.01	5	"
101-5	"	IC-22	Ma-25	"	C	0.01	5	"
101-6	"	IC-6	Ma-21	0.40	C	0.01	4	"
102	—	IC-23	Ma-48	0.42	C	0.02	5	"
102-1	102	"	Ma-25	"	C	0.01	5	"
102-2	"	"	Ma-21	"	C	0.01	4	"
103	—	IC-23	Ma-48	0.42	C	0.01	5	"
103-1	103	"	Ma-25	0.40	C	0.00	5	"
103-2	"	IC-22	Ma-21	"	C	0.01	5	"
103-3	"	IC-6	Ma-47	"	C	0.00	5	"

【 0 2 8 3 】

表 3 より、実施例 1 同様に、さらに処理速度を迅速化した高生産性の発色現象処

理Cでは、え比較試料 0 0 1、0 0 1 - 1 では保存時のシアン濃度低下が大きくなるが、第 5 層に一般式 (I A) で表されるジアシルアミノ型フェノールカップラーに置き換えることで大幅に良化したことが判る。さらに色純度の良化も認められた。

#### 【 0 2 8 4 】

##### 【本発明の効果】

一般式 (I A) で表される 2, 5 - ジアシルアミノ - 4 - Z - フェノール型シアンカップラーを含む本発明記載の高塩化銀型ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びこの感光材料をシート搬送方式で高速搬送して迅速処理する本発明のカラー画像形成方法は、高生産性を確保しつつ、迅速処理に伴って生じる欠陥—すなわち発色濃度の低下、復色不良、脱銀不良などの仕上がり画像の品質低下—をも抑止される。

言いかえれば、本発明の画像形成方法およびハロゲン化銀カラー写真感光材料によって、露光や現像処理での取り扱いが容易で、かつ高生産性の高速シート搬送型の自動現像処理システムと、発色濃度の低下、復色不良、脱銀不良を伴わない優れた画像品質とを両立させることが可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シート形態で露光し、高速搬送しつつ低補充漂白定着条件で現像処理を行う（例えば搬送速度を 2 7 . 8 mm / 秒以上、1 0 0 mm / 秒の線速度にて漂白定着補充が 2 0 ~ 5 0 mL / m<sup>2</sup>で処理する）場合でも、発色濃度の低下、復色不良、脱銀不良などの仕上がり画像の品質低下がない画像形成方法およびハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供すること。

【解決手段】、赤感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層に、特定の 2 , 5 - ジアシルアミノ - 4 - Z - フェノール（Z はカップリングによる離脱基）を含有する高塩化銀型のハロゲン化銀カラー写真感光材料、及び該感光材料を高速シート搬送方式で高温迅速処理するカラー画像形成方法。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 2 - 2 1 2 4 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社